

**Über die Einwirkung von
Halogenschwefelsäure
auf Carbonsäureanhydride**

Karl E. Pichl

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Über die Einwirkung von
Halogenschwefelsäure
auf Carbonsäureanhydride**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Karl E. Pichl
aus Sandau

München 1960

Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max SCHMIDT
2. Prof. Dr. -Ing. Dr. h. c. Egon WIBERG

Tag der mündlichen Prüfung:

30. Nov. 1960



MEINEN LIEBEN ELTERN,
MEINER LIEBEN FRAU

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1959 bis Mai 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv. Doz. Dr. Max SCHMIDT,

möchte ich an dieser Stelle für seine mannigfachen Anregungen und die mir in jeder Weise grosszügig gewährte Unterstützung und Förderung meinen besonderen Dank sagen.

Dem Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie,

Herrn Prof. Dr. -Ing., Dr. h. c. Egon WIBERG,

möchten wir an dieser Stelle für seine grosszügige finanzielle Unterstützung zur Durchführung der Arbeit herzlich danken.

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
A. AUFGABENSTELLUNG	11
B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	12
I. Literatur und Allgemeines	12
II. Eigene Untersuchungen	15
1. Darstellung von Acetylschwefelsäure nach G. A. ELLIOTT	15
2. Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure	16
3. Reaktionen von Chlorschwefelsäure mit symmetrischen, aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden	18
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure- anhydrid	18
α) In Methylenchlorid	18
β) Ohne Verdünnungsmittel	21
γ) Darstellung der Na- und NH_4 -Salze der Säuren des Reaktionsrückstandes	24
b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Propionsäure- anhydrid	25
c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Buttersäure- anhydrid	26
4. Reaktionen von Fluorschwefelsäure mit symmetrischen, aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden	27
a) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Essigsäure- anhydrid	27
b) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Propionsäure- anhydrid	28
c) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Buttersäure- anhydrid	29
5. Gesamtbetrachtung der Reaktionen von Halogenschwefel- säuren mit symmetrischen, aliphatischen Monocar- bonsäureanhydriden	30
6. Umsetzung von Na- und Ammoniumchlorsulfat mit Essigsäureanhydrid	32
7. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit unsymmet- rischen, aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden ...	33
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Ameisen- Essigsäureanhydrid	33

b) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Ameisen- Essigsäureanhydrid	35
c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Propion- Essigsäureanhydrid	35
8. Reaktion von Halogenschwefelsäure mit aromatischen Monocarbonsäureanhydrid	36
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Benzoe- säureanhydrid	36
b) Umlagerung von Benzoylschwefelsäure nach G. A. ELLIOTT	39
c) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Benzoe- säureanhydrid	39
9. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden	40
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Phthal- säureanhydrid	40
b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Malein- säureanhydrid	41
c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Adipin- säureanhydrid	42
d) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Pimelin- säureanhydrid	46
e) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Korksäure- anhydrid	47
f) Betrachtung der Reaktionen	49
10. Reaktionen von Chlorschwefelsäurederivaten mit Essigsäureanhydrid	50
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid	50
b) Umsetzung von Chlorschwefelsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid	51
c) Umsetzung von Trimethylsilylschwefelsäurechlorid mit Essigsäureanhydrid	52
d) Umsetzung von Dimethylchlorsilylschwefelsäure- chlorid mit Essigsäureanhydrid	53
e) Betrachtung der Reaktionen	54
11. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit substituier- ten Carbonsäureanhydriden	55

a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Trifluoressigsäureanhydrid	55
b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Trimethylelessigsäureanhydrid (Pivalinsäureanhydrid)	56
c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Isobutter- säureanhydrid	58
d) Betrachtung der Reaktionen	
12. Allgemeines zur Darstellung von Carbonsäurehalogeni- den	61
C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	63
I. Allgemeines	63
II. Ausführung	64
1. Reaktion von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure	64
2. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit symmetrischen, aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden	66
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure- anhydrid	66
b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Propion- säureanhydrid	69
c) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Propion- säureanhydrid	70
3. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit unsymmetri- schen, aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden	71
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Ameisen- Essigsäureanhydrid	71
b) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Ameisen- Essigsäureanhydrid	74
c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Propion- Essigsäureanhydrid	74
4. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit aromatischen Monocarbonsäureanhydrid	75
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Benzoesäure- anhydrid	75
b) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Benzoesäure- anhydrid	79

5. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden	80
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Phthal-säureanhydrid	80
b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Malein-säureanhydrid	82
c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Adipin-säureanhydrid	84
d) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Pimelin-säureanhydrid	90
e) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Kork-säureanhydrid	91
6. Reaktionen von Derivaten der Chlorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid	94
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid	94
b) Umsetzung von Chlorschwefelsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid	96
c) Umsetzung von Trimethylsilylschwefelsäurechlorid mit Essigsäureanhydrid	97
d) Umsetzung von Dimethylchlorsilylschwefelsäurechlorid mit Essigsäureanhydrid	99
7. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit substituierten Carbonsäureanhydriden	100
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Trifluor-essigsäureanhydrid	100
b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Trimethyl-essigsäureanhydrid	101
c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Isobutter-säureanhydrid	104
D. ZUSAMMENFASSUNG	107
E. LITERATUR	112

A. AUFGABENSTELLUNG

Im Rahmen von Versuchen, gemischte Anhydride aus H_2SO_4 und verschiedenen anderen Säuren darzustellen, sollten auch Acylschwefelsäuren synthetisiert und untersucht werden.

Solche gemischte Anhydride aus Schwefelsäure und Carbonsäuren, die sogenannten Acylschwefelsäuren, werden in der Literatur häufig erwähnt. Es ist bisher aber in keinem Fall gelungen, solche Verbindungen in reiner Form darzustellen. Beim Versuch, diese ungewöhnlich starken Säuren zu isolieren, lagern sie sich in die beständigen und seit langem bekannten α -Sulfocarbonsäuren um, bzw. zersetzen sie sich.

In der neueren Literatur wird sogar bezweifelt, ob Acylschwefelsäuren überhaupt als Zwischenprodukt bei der direkten Sulfonierung von Fettsäuren oder deren Derivate zu Sulfosäuren auftreten.

Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, die Existenzmöglichkeit echter Acylschwefelsäuren nachzuprüfen und Methoden zu ihrer Darstellung auszuarbeiten. Besonderes Gewicht sollte dabei auf die Reaktion von Halogenschwefelsäure und ihren Derivaten mit Carbonsäureanhydriden gelegt werden.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE:

I. LITERATUR UND ALLGEMEINES:

Sulfocarbonsäuren sind schon seit langem bekannt. Bereits im Jahre 1844 erwähnt J. MELSENS 1) eine Essigschwefelsäure, die er aus konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig bzw. Schwefeltrioxyd und Eisessig erhielt.

A. W. HOFMANN und G. B. BUCKTON 2) gelangten 1856 durch Umsetzung von Propionsäureamid und Buttersäureamid mit konzentrierter Schwefelsäure zu Sulfopropion- bzw. Sulfobuttersäure. L. CARIUS 3) erhielt bei der Umsetzung von Acetylchlorid mit Silbersulfat Sulfoessigsäure.

1866 setzte F. BAUMSTARK 4) die von ihm zum ersten Male aus Schwefelsäure und Phosphortrichlorid dargestellte Chlorschwefelsäure unter anderem auch mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Buttersäure um und erhielt dabei Sulfoessigsäure- bzw. Sulfobuttersäuregemische.

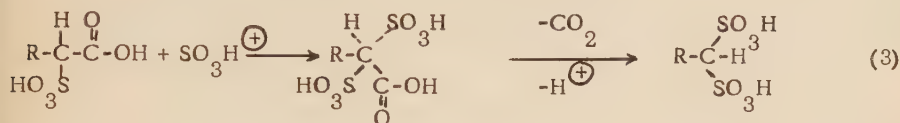
A. OPPENHEIM 5) liess 1870 Acetylchlorid auf Schwefelsäure einwirken und bezeichnete das gelbe, ölige Produkt als freie Acetylschwefelsäure. Dieses Ergebnis wird 1905 von O. STILLICH 6) angezweifelt. A. KURBATOW 7) lieferte 1874 durch Vergleich des Bariumsalzes einer von ihm aus Chlorschwefelsäure und Propionsäure dargestellten Sulfopropionsäure mit dem Bariumsalz einer aus α -Halogenpropionsäure mit Ammoniumsulfat dargestellten α -Sulfopropionsäure den Beweis, dass bei der Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Propionsäure die α -Sulfopropionsäure entsteht. W. HEMILIAN 8) beweist das gleiche bei der Reaktion von Chlorschwefelsäure mit Buttersäure.

Bei Untersuchungen der Acetylierung von Kohlehydraten durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure als Katalysator gelangte A. P. N. FRANCHIMONT 9) 1878 durch die Reaktion von Essigsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure zur Sulfoessigsäure. Er nahm an, dass die Reaktion primär über Acetylschwefelsäure, ein Mischanhydrid der Schwefel- und Essigsäure, verläuft, die sich dann in Sulfoessigsäure umlagert. Auch Z. SKRAUP 10) sowie J. THIELE und E. WINTER 11) vertreten diese Ansicht.

1905 stellt O. STILLICH 6) das erste Salz bei der Reaktion von Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid entstehenden Acetylschwefelsäure dar und erbrachte damit den Beweis, dass primär Acetylschwefelsäure entsteht, die sich bei Temperaturen über 0°C in die Sulfoessigsäure umlagert.

A. J. van PESKI 12) erhielt Lösungen von Acylschwefelsäuren durch Umsetzen niedriger Fettsäuren mit Schwefeltrioxyd bzw. rauchender Schwefelsäure und gelangte durch Zusatz von essigsauren Salzen zu den Na-, K- und Ca-Salzen der

Die Umlagerung verläuft nach J. de BOER 22) jedoch nicht vollständig zu Sulfoessigsäure, da noch weitere Reaktionsmöglichkeiten zu Nebenreaktionen sich ergeben, z.B.:



Das reagierende Agens ist also SO_3H^+ , analog der aromatischen Sulfurierung. C.D. WILLIAMS und C.N. HINSHELWOOD 51).

Die H-Atome des α -C-Atoms werden durch die Karboxylgruppierung polarisiert, so dass jeweils ein H-Atom δ^+ wird. Hier greift nun das SO_3H^+ Teilchen an und substituiert das H-Atom.

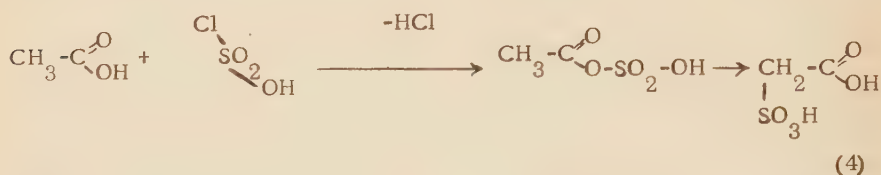
II. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

1. Darstellung von Acetylschwefelsäure nach G.A. ELLIOTT 14)

Frisch zubereitete Nitrosylschwefelsäure wurde unter Rühren mit einer Lösung von Acetylchlorid in getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt 26). Die Reaktion verläuft exotherm unter stürmischer Nitrosylchloridentwicklung, nach deren Beendigung ein gelber zähflüssiger Rückstand verbleibt. Der mehrmals mit getrockneten Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschene Reaktionsrückstand war noch stark acetylchloridhaltig, das im Überschuss angewandt wurde. Durch mehrstündiges Destillieren bei 10^{-2} mm Hg und -3°C wurde versucht, das Acetylchlorid zu entfernen. Dies war jedoch weder durch Auswaschen noch durch mehrstündige Hochvakuumdestillation zu erreichen. Es war kein reines Produkt zu erhalten. Die Analysen ergaben eine 66,1 %ige Acetylschwefelsäure im Gemisch mit Acetylchlorid und Sulfoessigsäure. Es ist denkbar, dass hier eine Additionsverbindung von Acetylchlorid an Sulfoessigsäure bzw. Acetylschwefelsäure vorliegt, wie sie E. GOTTESMANN 16) erwähnt. Reine Acetylschwefelsäure wurde also bei diesen Versuchen nicht erhalten.

2. Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure

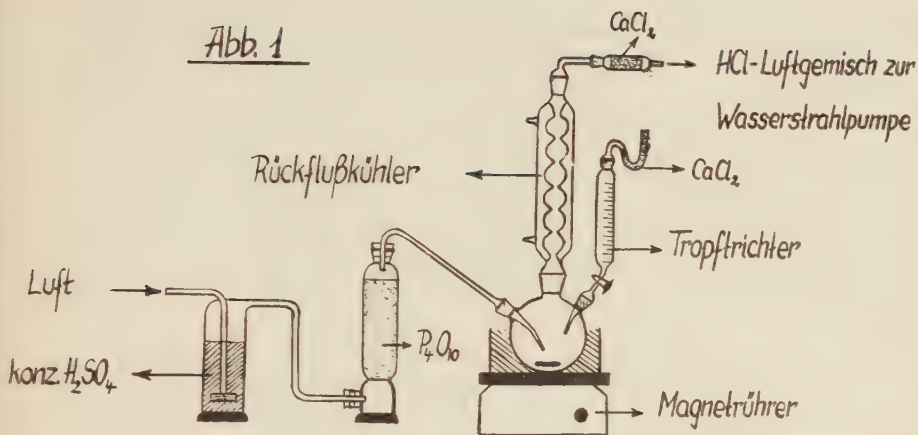
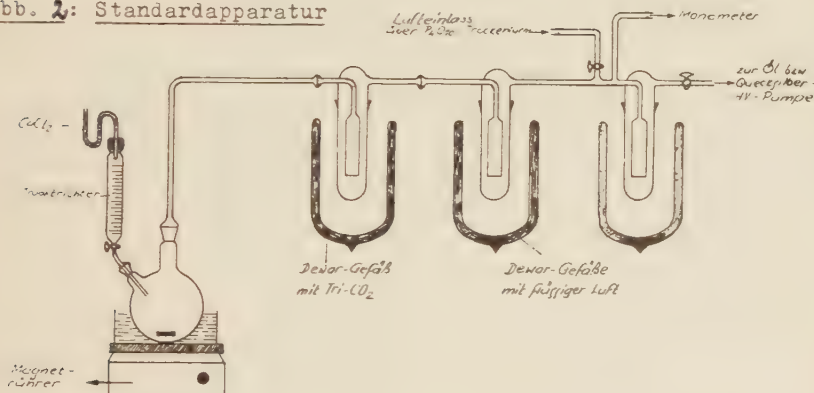
Bei der Reaktion von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure hatte F. BAUMSTARK 4) Sulfoessigsäure erhalten. Es war anzunehmen, dass die Reaktion nach der Gleichung



abläuft, sich also primär Acetylschwefelsäure bildet, die sich bei den von BAUMSTARK angewandten Bedingungen rasch in die α -Sulfoessigsäure umlagert, bzw. zersetzt 22).

Essigsäure reagiert mit Chlorschwefelsäure bei Zimmertemperatur stark exotherm 26). Durch Zusatz eines inerten Verdünnungsmittels bzw. durch Kühlung wurde versucht, die auftretende Reaktionswärme abzufangen und damit eine Umlagerung nach J. H. de BOER 22) zu verhindern. In Methylenchlorid wurde ein geeignetes Verdünnungsmittel gefunden. In einer Apparatur nach Abb. 1, (Seite 17) wurde bei Zimmertemperatur in Methylenchlorid gelöste Chlorschwefelsäure mit Essigsäure im Molverhältnis Chlorschwefelsäure zu Essigsäure wie 1:1 umgesetzt 26). Der entstehende Chlorwasserstoff wurde durch einen trockenen Luftstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der nach Abziehen des Methylenchlorids verbleibende Reaktionsrückstand war weder durch Vakuum noch durch mehrmaliges Auswaschen mit trockenem Methylenchlorid chloridfrei zu erhalten, d. h. die Chlorschwefelsäure hatte sich nicht vollständig umgesetzt.

Es wurde versucht, die Umsetzung bei tieferen Temperaturen durchzuführen und dadurch eine Umlagerung zu verhindern. Da in Methylenchlorid die Reaktion bei tiefen Temperaturen nur langsam abläuft, wurde ohne Verdünnungsmittel gearbeitet. In der in den folgenden Versuchen als Standardapparatur bezeichneten Apparatur nach Abb. 2, (Seite 17) wurde zu 0,05 Mol auf -20°C vorgekühlten Chlorschwefelsäure unter Rühren 0,06 Mol Essigsäure getropft (Versuch 1). Nach anschliessender 6-stündiger Hochvakuumdestillation des Rückstandes bei 10^{-2} mmHg und Zimmertemperatur ergab sich ein leicht gelbes Reaktionsprodukt, das rasch untersucht wurde. Die Analyse ergab ein Gemisch von 46,8 % Acetylschwefelsäure, 23,65 % nicht umgesetzter Chlorschwefelsäure und den Rest Essigsäure. Eine merkbare Umlagerung war hier, wie die Analysen ergaben, nicht eingetreten.

Abb. 1Abb. 2: Standardapparatur

Bei einem Einsatzverhältnis von 0,12 Mol Essigsäure zu 0,05 Mol Chlorschwefelsäure ergab sich ein Endprodukt von 56,7 % Acetylschwefelsäure, 23,65 % nicht umgesetzter Chlorschwefelsäure und 31,43 % Essigsäure (Versuch 2). Auch hier war kein umgelagertes Produkt entstanden.

Bei den oben angeführten Reaktionstemperaturen konnte eine Umlagerung der primär entstehenden Acetylschwefelsäure verhindert werden. Die erhaltenen Reaktionsprodukte enthielten jedoch noch einen Teil nicht umgesetzter Chlorschwefelsäure und einen grossen Teil des in Überschuss eingesetzten Eisessigs. Die Reaktionsprodukte waren ohne Erwärmung bei der Vakuumdestillation und hierbei eintretender Umlagerung nicht chloridfrei zu bekommen.

Durch den hohen Schmelzpunkt der Essigsäure ($F = 16^{\circ}\text{C}$) traten bei der Reaktion und bei der anschliessenden Vakuumdestillation Schwierigkeiten auf. Durch Zusatz von Essigsäureanhydrid sollte der Schmelzpunkt der eingesetzten Essigsäure herabgesetzt werden.

Es zeigte sich, dass bei Zusatz von Essigsäureanhydrid die Reaktion heftiger ablief. Ein Versuch, reines Essigsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure umzusetzen, ergab, dass Essigsäureanhydrid heftiger reagiert als Essigsäure 26). Hier durch ergab sich eine Möglichkeit, die Reaktionstemperatur noch tiefer zu halten und dadurch eine Umlagerung zu vermeiden. Diese Reaktion wurde nun eingehend untersucht.

3. Reaktionen von Chlorschwefelsäure mit symmetrischen, aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden.

a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid

α) in Methylenchlorid:

In der Standardapparatur nach (Seite 17) wurden 0,422 Mol Essigsäureanhydrid auf 0°C gekühlt und unter Rühren 0,211 Mol Chlorschwefelsäure, gelöst in 20 ml getrocknetem Methylenchlorid, zugetropft 26). Der Rückstand blieb flüssig. Nun wurde 4 Stunden bei 3 mmHg und 20°C destilliert. Das Destillat wurde in Kaltefallen von -60 und -180°C kondensiert, gesammelt und in einer Mikrodestillationsapparatur nach Abb. 3 (Seite 18) sorgfältig fraktioniert.

Die einzelnen Fraktionen erwiesen sich als:

- | | | |
|----------------|-------------------------------|---|
| I. Fraktion: | 35 bis 42°C | Methylenchlorid, farblos
theoretischer Kp.: $40,7^{\circ}\text{C}$ |
| II. Fraktion: | 47 bis 54°C | farblose an der Luft rauchende;
erstickend riechende Flüssigkeit |
| III. Fraktion: | 138 bis 140°C | farbloses Essigsäureanhydrid theor.
Kp.: $139,4^{\circ}\text{C}$ |

Die als Acetylchlorid vermutete II. Fraktion wurde nach R. L. SHRINER und R. C. FUSON 28) mit Anilin umgesetzt. Das durch fünfmaliges Umkristallisieren in Wasser gereinigte und anschliessend getrocknete Anilid hatte einen Schmelzpunkt von 113°C , war also Acetanilid. Die erhaltene II. Fraktion war damit als Acetylchlorid identifiziert.

Der Reaktionsrückstand war stark gelb gefärbt und zähflüssig, mineralsauer, schwach chloridhaltig und zeigte nach Hydrolyse mit Wasser in salzsaurer Lösung mit BaCl_2 starke Sulfatfällung. Der Reaktionsrückstand reagiert heftig mit Wasser,

löst sich in Aceton zu einer gelben Lösung, die nach einigen Minuten rot bis dunkelrot wird; in Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff ist er schwer löslich, in getrockneten Äther ist er nicht vollständig löslich, was auf einen Gehalt an Sulfoessigsäure hinweist, die in absolutem Äther unlöslich ist.

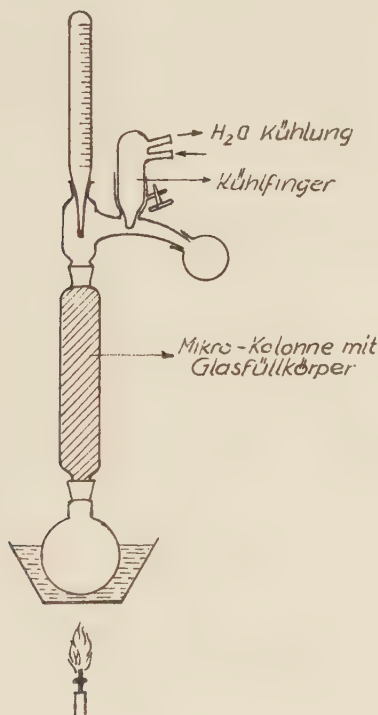


Abb. 3

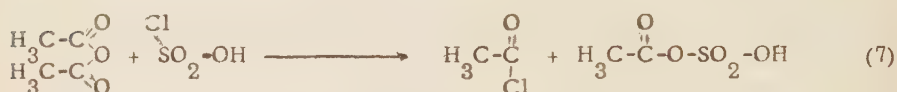
Diese Ergebnisse zeigten eine interessante Reaktion auf. F. BAUMSTARK 4) hatte bei der Umsetzung von 2 Mol Chlorschwefelsäure mit 1 Mol Essigsäureanhydrid ein Sulfoessigsäuregemisch als braune, zähe Masse erhalten, jedoch kein Acetylchlorid gefunden. Bei seinen Einsatz- und Reaktionsbedingungen war dies auch nicht möglich, da sich das primär sicherlich entstandene Acetylchlorid mit der in Überschuss zugesetzten Chlorschwefelsäure bereits bei -10°C zu Acetylchwefelsäurechlorid nach



umsetzt (M. KRAJECINOVIC 15)), das sich weiter umlagert in Sulfoessigsäurechlorid nach

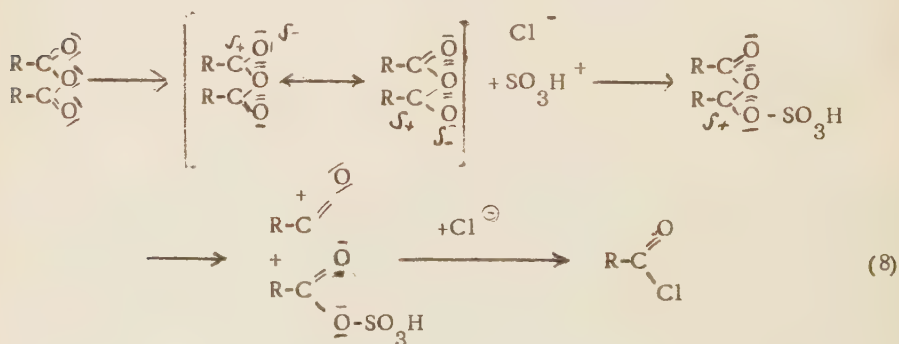


Durch die obigen Reaktionsbedingungen (Überschuss an Essigsäureanhydrid und niedrige Temperaturen) wurde eine Reaktion in Richtung nach Gleichung (5) fast vollständig vermieden. Die Reaktion verläuft hier zu dem gefundenen Acetylchlorid und primär zu Acetylschwefelsäure nach Gleichung:



Das Acetylchlorid wurde durch Destillation isoliert, die im Gemisch mit anhaftendem Essigsäureanhydrid verbleibende Acetylschwefelsäure lagert sich ja nach den Bedingungen nach Gleichung (2) und (3) in Sulfoessigsäure um bzw. geht unter CO_2 -Abgabe in Methionsäure über. Sehr geringe Mengen HCl deuten auf eine Nebenreaktion nach Gleichung (5) hin.

Die Reaktion kann entweder nach dem in der Diplomarbeit 26) vorgeschlagenen Mechanismus oder auch wie folgt, ablaufen:



Durch Markierung des Brückensauerstoffatoms wäre eine Unterscheidung, ob primär der Angriff der Chlorschwefelsäure am Brückensauerstoffatom oder an einer Carbonylgruppe erfolgt, möglich. Entsprechende Versuche konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden.

B) Ohne Verdünnungsmittel:

In der Standardapparatur wurden 0,25 Mol Essigsäureanhydrid bei -5°C mit 0,20 Mol Chlorschwefelsäure umgesetzt. Anschliessend wurde bei 3 mmHg und 6°C destilliert, das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde sorgfältig fraktioniert. (Versuch 3)

I. Fraktion: Kp: 48 bis 52°C 15,1 g farbloses Acetylchlorid

II. Fraktion: Kp: 137 bis 140°C wenig farbloses Essigsäureanhydrid

Der leicht braune Reaktionsrückstand wurde analysiert und ergab ein Gemisch von Acetylschwefelsäure, Sulfoessigsäure, Essigsäureanhydrid und Zersetzungsprodukte.

Die erhaltene Acetylchloridmenge betrug 96,3 % der Theorie. Nachfolgende Tabelle zeigt den quantitativen Ablauf bezogen auf das entstehende Säurechlorid der Reaktion bei -10°C mit anschliessend 3-stündiger Destillation bei 3 mmHg und 10°C . Die Mol-Verhältnisse wurden von Chlorschwefelsäure zu Essigsäureanhydrid wie 1 : 1 bis 1 : 1,50 variiert. 26)

Die Ausbeute an Acetylchlorid wurde nach sorgfältiger Fraktionierung durch Wägung bestimmt.

Molares Verhältnis

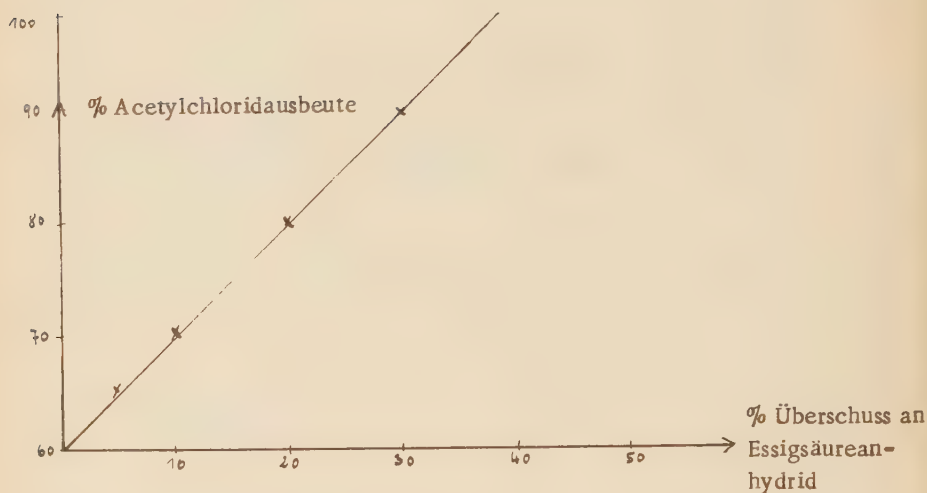
Chlorschwefelsäure
zu Essigsäureanhydrid
in 1/10 Mol:

Acetylchlorid-
menge
in g:

Ausbeute an
Acetylchlorid
in %:

1 : 1,00	4,71	59,9
1 : 1,05	5,10	65,0
1 : 1,10	5,50 (5,65)	70,0 (71,9)
1 : 1,20	6,43	81,0
1 : 1,30	7,22	91,7
1 : 1,50	7,87	100,0

Abb. 4: Graphische Darstellung der Tabellenwerte:



Aus der angeführten Kurve ist ersichtlich, dass bei einem Überschuss von 40 % Essigsäureanhydrid die Umsetzung, bezogen auf die eingesetzte Chlorschwefelsäuremenge, bereits quantitativ ist.

Die Reaktion von Chlorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid liefert somit eine einfache, bequeme Methode zur Darstellung von Acetylchlorid in quantitativen Mengen.

Das erhaltene Acetylchlorid war sehr rein (99,1 %ig 26). Es ist leicht durch Destillation isolierbar, da die Siedepunkte der anderen Reaktionsprodukte bzw. Einsatzelemente weit höher liegen.

Kp: Acetylchlorid: 50,9°C
 Essigsäureanhydrid: 139°C
 Chlorschwefelsäure: 158°C

Acetylchwefelsäure und Sulfoessigsäure sind praktisch nicht destillierbar.

Auffallend bei den durchgeführten Reihenversuchen ist die lineare Abstufung der Acetylchloridausbeute bei steigendem Essigsäureanhydridüberschuss.

Die jeweils erhaltenen Reaktionsrückstände waren je nach Versuchsbedingungen verschiedene Gemische aus Acetylschwefelsäure, deren Umlagerungs- bzw. Zersetzungsprodukten, anhaftenden Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid.

Bei einem molaren Einsatzverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1,3 war die Ausbeute an Acetylchlorid nicht quantitativ. Die entsprechenden Reaktionsrückstände waren sowohl durch mehrtündiges Hochvakuumdestillieren als auch durch mehrmaliges Auswaschen mit Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin nicht chloridfrei zu bekommen. Da bei einem möglichen Gleichgewicht durch die kontinuierliche Entfernung des Acetylchlorids dieses in Richtung Acetylchlorid und Acetylschwefelsäure verschoben wird, wäre bereits bei einem geringen Überschuss an Essigsäureanhydrid eine quantitative Ausbeute an Acetylchlorid zu erwarten. Da dies nicht der Fall ist, darf angenommen werden, dass der Reaktionsrückstand, bestehend aus Acetylschwefelsäure und deren Umlagerungs- bzw. Zersetzungsprodukten ein sehr starkes Bestreben hat, nicht umgesetzte Chlorschwefelsäure bzw. entstandenes Acetylchlorid zu addieren. E. GOTTESMANN 16) beschreibt ja bereits eine Additionsverbindung von Acetylchlorid an Sulfoessigsäure. Durch überschüssiges Essigsäureanhydrid wird das anhaftende Acetylchlorid durch Essigsäureanhydrid verdrängt.

Läuft die Reaktion bei -40°C und einem Einsatzverhältnis von 1 : 3 (Chlorschwefelsäure zu Essigsäureanhydrid) und anschliessender Destillation bei 10^{-2} mmHg und -20°C ab, so erhält man eine Ausbeute an Acetylchlorid von 98,3 % der theoretisch möglichen Menge. Der Reaktionsrückstand war chloridfrei und setzte sich aus reiner Acetylschwefelsäure und Essigsäureanhydrid zusammen 26).

Bei einem Einsatz-Molverhältnis von Chlorschwefelsäure zu Essigsäureanhydrid wie 1 : 5 setzte die Reaktion bereits bei -65°C ein. Hier wurde nach der Destillation des Reaktionsgemisches ebenfalls nahezu die Theorie an Acetylchlorid und als Rückstand reine Acetylschwefelsäure und Essigsäureanhydrid gefunden (Versuch 4). Bei reinen Acetylschwefelsäure-Essigsäureanhydrid-Gemischen lässt sich die Acetylschwefelsäuremenge exakt nach der Mineralsäuremethode (Seite 61) bestimmen, während bei Rückständen mit bereits umgelagerten Produkt die Mineralsäurebestimmungsmethode nach Seite 61 ungenau wird, da die 2. Stufe der Sulfosäure nicht vollständig erfasst wird 26).

Setzt man Essigsäureanhydrid im Überschuss mit Chlorschwefelsäure bei Temperaturen unter -20 bis -25°C um, wobei diese Temperaturen auch bei der anschliessenden Hochvakuumdestillation beibehalten werden, reagiert die eingesetzte Chlorschwefelsäure vollkommen. Es lassen sich dabei reines Acetylchlorid in quantitativen Ausbeuten und reine Lösungen von Acetylschwefelsäure in Essigsäureanhydrid erhalten.

Bei obigen Bedingungen findet bereits unterhalb 0°C Umlagerung bzw. Zersetzung nach J. de BOER 22) statt, die bei Zimmertemperatur rasch und exotherm vor sich geht 26).

γ) Darstellung der Na- und NH_4 -Salze der Säuren des Reaktionsrückstandes.

Ein Teil des Reaktionsrückstandes aus reiner Acetylschwefelsäure und Essigsäureanhydrid wurde bei -20°C unter Rühren mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat in Eisessig versetzt, bis der zugesetzte Indikator (Kristallviolett) von gelb nach blau umschlug, also keine freie Mineralsäure mehr vorhanden war. Bei Zusatz einer geringen Menge an getrocknetem Äther fiel ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der abgenußt, mit kaltem Aceton und mehrmals mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 und P_4O_{10} getrocknet wurde (26). Die Analyse ergab einen Schwefelwert nach der Hydrolyse von 26,6 (26,6) %S und nach WURTZSCHMITT-Aufschluss von 26,4 % S. Das Na-Salz der Sulfoessigsäure war demnach nicht entstanden, da Hydrolyse und WURTZSCHMITT-Aufschluss gleiche S-Werte ergaben, die ausserdem für das Na-Salz der Acetylschwefelsäure zu hoch lagen. Eine Kohlenstoffbestimmung ergab 0,89 % C. Es darf also mit Sicherheit angenommen werden, dass weder das Na-Salz der Acetylschwefelsäure noch das Na-Salz der Sulfoessigsäure erhalten wurde, sondern das Zerfallprodukt des Na-Salzes der Acetylschwefelsäure, das $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Es ist danach ein Zerfall des primär entstandenen Na-Salzes der Acetylschwefelsäure zu Essigsäureanhydrid und Natriumpyrosulfat anzunehmen nach der Gleichung:



Der geringe Kohlenstoffgehalt und der etwas zu niedrige S-Wert des Salzes rühren von noch anhaftendem Essig bzw. Essigsäureanhydrid her.

Ein weiterer Teil des reinen Acetylschwefelsäure-Essigsäureanhydridgemisches wurde in analoger Weise mit NH_4 -Acetat in Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde wie oben aufgearbeitet (26). Die Analysen des leichten, weissen Pulvers ergaben, dass auch hier über das NH_4 -Salz der Acetylschwefelsäure Ammoniumpyrosulfat entstanden ist.

Setzt man Chlorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid in einem Molverhältnis von 1 : 2 bei -65°C um und geht bei der anschliessenden Vakuumdestillation nicht über -40°C hinaus, so scheiden sich nach ca. 1 Std. weisse Kristalle ab. Die Kristalle schmelzen bei -25 bis -20°C und färben sich bei Zimmertemperatur nach 20 Minuten plötzlich unter starker Selbsterwärmung rotbraun (26). Durch Waschen mit trockenem Methylenchlorid bei -70°C und anschliessendes Abziehen des Methylenchlorides im Hochvakuum liessen sich die Kristalle chloridfrei erhalten. Die Analyse ergab, dass es sich bei den Kristallen um reine Acetylschwefel-

säure mit noch anhaftenden Essigsäureanhydrid handelt.

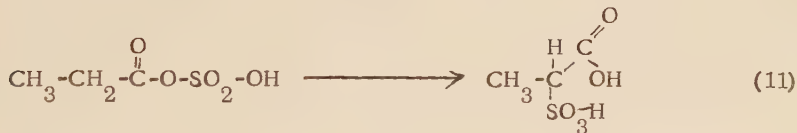
Oberhalb -25°C gehen die Kristalle langsam, bei Zimmertemperatur sehr rasch, unter Selbsterwärmung und Dunkelfärbung in Sulfoessigsäure über bzw. zersetzen sich. Es ist somit zum ersten Mal gelungen, die Acetylschwefelsäure frei von ihrem Umlagerungsprodukt, der Sulfoessigsäure als farblose Kristalle zu erhalten.

b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Propionsäureanhydrid.

Analog der Reaktion von Chlorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid sollte nun die Reaktion von Chlorschwefelsäure mit Propionsäureanhydrid untersucht werden, die nach



zu Propionylchlorid und primär Propionylschwefelsäure führen sollte, die sich je nach den Bedingungen in α -Sulfopropionsäure umlagert nach



In der Standardapparatur wurden 0,10 Mol reines Propionsäureanhydrid bei -10°C mit 0,05 Mol Chlorsulfonsäure in üblicher Weise umgesetzt. (Versuch 5) Nach der Chlorschwefelsäurezugabe wurde bei 20°C und 3 mmHg 3 Stunden destilliert. Das in den Kältefallen von -60°C und -180°C kondensierte Destillat wurde gesammelt und in der Mikrokolonnen (s. Abb. 3, Seite 19), vorsichtig fraktioniert.

I. Fraktion: Kp: 78° bis 82°C 4,43 g farblose, klare
an der Luft rauchende,
erstickend riechende
Flüssigkeit

II. Fraktion: Kp: 165° bis 170°C wenig farbloses Pro-
pionsäureanhydrid

Ein Teil der als Propionylchlorid vermuteten I. Fraktion wurde zur Identifizierung nach R. L. SHRINER und R. C. FUSON 28) mit Anilin zum Anilinderivat umgesetzt.

Das durch 5-maliges Umkristallisieren in Wasser gereinigte Anilid hatte einen Schmelzpunkt von 102°C. Es war Propionylanilid (Theor. F.: 103°C). Die Reaktion führte zu 4,43 g Propionylchlorid entsprechend 95 % der Theorie.

Der verbleibende Reaktionsrückstand war gelb gefärbt, viskos, schwach chloridhaltig und ergab nach Hydrolyse mit Wasser in salzsaurer Lösung eine starke Sulfatfällung mit BaCl_2 .

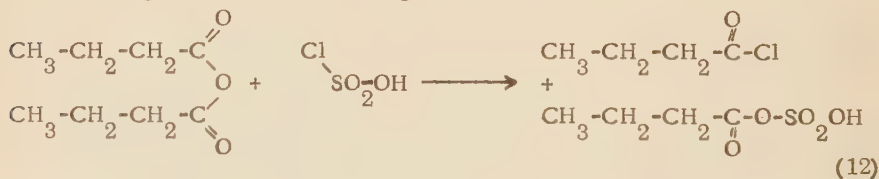
Eine Umsetzung von 0,10 Mol Propionsäureanhydrid mit 0,05 Chlorschwefelsäure bei Zimmertemperatur und anschliessender Destillation bei Normaldruck ergab eine Propionylchloridmenge von 4,1 g entsprechend 88,8 % der Theorie 26). Bei den notwendigen Destillationstemperaturen zersetzt sich jedoch die primär entstandene Propionylschwefelsäure vollkommen.

Die Reaktion führt also auch hier nach Gleichung quantitativ zu Propionylchlorid und primär Propionylschwefelsäure, die sich oberhalb 0°C ebenfalls in die α -Sulfopropionsäure umlagert bzw. zersetzt nach J. de BOER 22).

Damit ergibt sich hier eine Methode, reines Propionylchlorid in einfacher Weise und hohen Ausbeuten zu erhalten.

c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Buttersäureanhydrid.

Nach den oben beschriebenen Versuchen war zu erwarten, dass sich Chlorschwefelsäure mit Buttersäureanhydrid zu dem entsprechenden Säurechlorid, also Butyrylchlorid, und primär Butyrylschwefelsäure umsetzt, die sich dann in α -Sulfobuttersäure umlagert nach den Gleichungen:



In der Standardapparatur wurden 0,10 Mol reines Buttersäureanhydrid bei -5°C in üblicher Weise mit 0,05 Mol Chlorschwefelsäure umgesetzt. Nach der Zugabe der Chlorschwefelsäure wurde 3 Stunden bei 20°C und 3 mmHg destilliert. Das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde gesammelt und in der Mikrokolonne fraktioniert 26).

I. Fraktion: Kp: 100° bis 102°C farblose, klare an der Luft rauchende riechende Flüssigkeit (5,2 g)

II. Fraktion: Kp: 195° bis 199°C wenig farbloses Buttersäureanhydrid.

Ein Teil von der als Butyrylchlorid vermuteten I. Fraktion wurde durch Anilidbildung nach C.L. SHRINER und C.E. FUSON 26) als n-Butyrylchlorid identifiziert. Das erhaltene gereinigte Anilid hatte einen Schmelzpunkt von 90°C , war also Butyrylanilid.

Der Reaktionsrückstand war rötlich gelb gefärbt, sehr schwach chloridhaltig, zähflüssig und ergab nach Hydrolyse mit Wasser eine starke Sulfatfällung. Es wurden 5,2 g Butyrylchlorid erhalten, entsprechend 97,7 % der theoretisch möglichen Menge. Hier ergibt sich also ebenfalls eine gute, bequeme Methode, Butyrylchlorid in nahezu quantitativer Ausbeute zu erhalten.

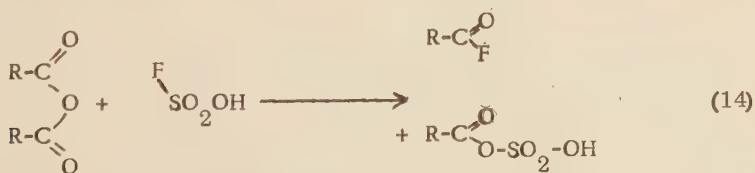
Die Reaktion verläuft nach Gleichung 13. Die primär entstehende Butyrylschwefelsäure lagert sich nach J. de BOER 22) ebenfalls in die α -Sulfobuttersäure um bzw. zersetzt sich.

Die Reaktion setzt auch hier langsam bei -65°C ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch zu.

4. Reaktionen von Fluorschwefelsäure mit symmetrischen aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden.

a) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid.

Nach der erfolgreichen Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Säureanhydriden sollte auch Fluorschwefelsäure mit aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden untersucht werden. Es sollten sich dabei in Analogie zur Reaktion der Chlorschwefelsäure die schwer zugänglichen Säurefluoride in einfacher Weise und primär Acylschwefelsäuren darstellen lassen:



Die Acylschwefelsäuren unterliegen dann wieder der Umlagerung zu den entsprechenden α -Sulfocarbonsäuren nach



Es wurde festgestellt, dass Fluorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid unter Selbst-erwärmung reagiert. In der Standardapparatur wurden danach 0,10 Mol Fluorschwefelsäure auf -20°C gebracht und unter Rühren 0,15 Mol Essigsäureanhydrid zügig zugetropft 26). Nach der Zugabe des Essigsäureanhydrids wurde auf 10^{-2}mmHg evakuiert. Hierbei wurde schon bei -20°C ein starkes Sieden beobachtet, wobei sich am Reaktionskolbenrand feste, gallertige Teilchen bildeten, die bei dem nachfolgenden Ansteigen der Kolbentemperatur auf 20°C nach kurzer Zeit verschwanden. Nach 3 Stunden Destillationsdauer bei 10^{-2}mmHg und 20°C wurde das in den Kältefallen von -70° und -180°C kondensierte Destillat gesammelt und in der Mikrokolonne (Abb. 3) fraktioniert.

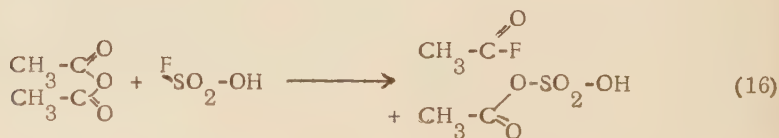
I. Fraktion: Kp: 20 bis 22°C 5,6 g farbloses, klares, an der Luft rauchendes, erstickend riechendes Acetylfluorid

Kp: reines Acetylfluorid nach Lit. $20,8^\circ\text{C}$ 30)

II. Fraktion: Kp: 137° bis 140°C wenig farbloses Essigsäureanhydrid

Der Reaktionsrückstand war rötlich gelb, zähflüssig und gab nach Hydrolyse mit Wasser in salzsaurer Lösung mit BaCl_2 einen starken Sulfatniederschlag.

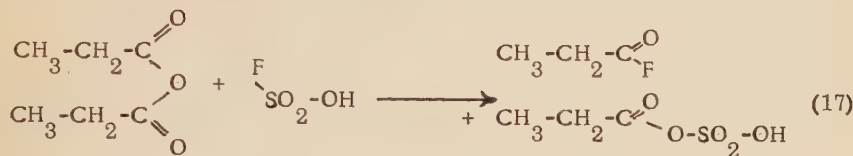
Die Reaktion verläuft also nach



zu Acetylfluorid, das in einer Menge von 5,6 g entsprechend 90,4 % der theoretisch möglichen Menge, bezogen auf die eingesetzte Fluorschwefelsäure, erfasst wurde. Als Reaktionsrückstand verbleibt ein Gemisch von Acetylschwefelsäure, durch Umlagerung entstandener α -Sulfoessigsäure, geringen Mengen an Zersetzungsprodukten und anhaftendem Essigsäureanhydrid.

b) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Propionsäureanhydrid.

Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



In der Standardapparatur wurden 0,10 Mol Propionsäureanhydrid auf -20°C gekühlt und unter Rühren 0,05 Mol Fluorschwefelsäure zugegeben. (Versuch 6). Anschließend wurde bei 10^{-2} mmHg 4 Stunden lang destilliert, wobei die Reaktionskolbentemperatur langsam von -20°C auf 5°C gesteigert wurde. Das in den Kältefallen von -70°C und -180°C kondensierte Destillat wurde gesammelt und in der Mikrokolonne fraktioniert.

I. Fraktion: Kp: 42° bis 44°C 3,3 g farbloses, klares,
an der Luft rauchendes,
erstickend riechendes
Propionylfluorid

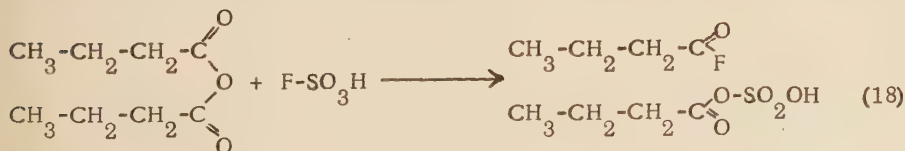
Kp: des reinen Propionylfluorids nach Lit.
W. TRAUBE 31)
 $43,5^\circ\text{C}$

II. Fraktion: Kp: 165°C bis 170°C wenig farbloses Propion-
säureanhydrid.

Auch hier verläuft die Reaktion nach Gleichung (17) zu Propionylfluorid, das zu 3,3 g entsprechend 86,8 % der theoretisch möglichen Menge erhalten wurde. Als Reaktionsrückstand verbleibt ein zähflüssiges, leicht gelbes Produkt, das sich aus Propionylschwefelsäure, α -Sulfopropionsäure, Zersetzungsprodukten und Propionsäureanhydrid zusammensetzt.

c) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Buttersäureanhydrid

Nach den bisherigen Erfahrungen liess sich dabei eine Reaktion erwarten nach:



Fluorschwefelsäure wurde bei -10°C in üblicher Weise mit Buttersäureanhydrid umgesetzt und das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet.

I. Fraktion: Kp: 63° bis 65°C 7,9 g farblose, klare,
an der Luft rauchend,
erstickend riechende
Flüssigkeit

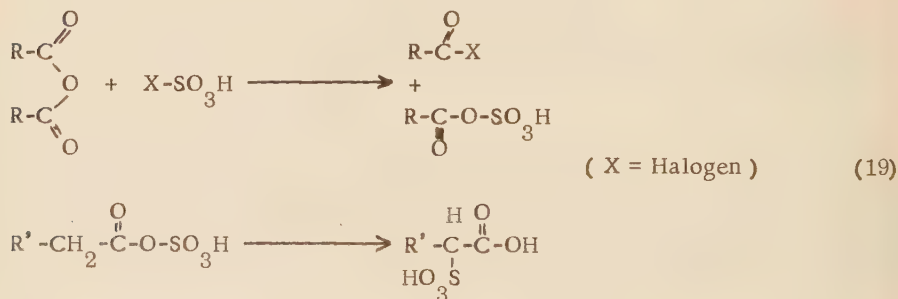
Kp: des in der Literatur von H. KITANO und
F. FUKUI 32) angegebene Butyrylfluorids:
 65°C

II. Fraktion: Kp: 194° bis 198°C wenig Buttersäureanhydrid

Fluorschwefelsäure reagiert also auch mit Buttersäureanhydrid zu den entsprechenden Säurefluorid und primär Acylschwefelsäure 26). Die erhaltene Butyrylfluoridmenge entsprach 87,7 % der theoretisch möglichen Menge.

5. Gesamtbetrachtung der Reaktion von Halogenschwefelsäuren mit aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden.

Als Reaktionsgleichung gilt allgemein:



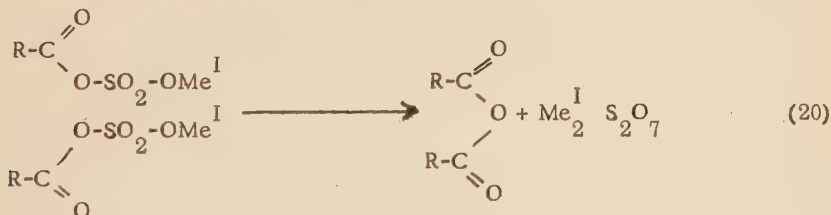
Die Reaktion verläuft exotherm und führt schon bei Temperaturen unter 0°C bei geeigneten Reaktionsbedingungen quantitativ zu den entsprechenden Säurehalogeniden und primär zu den entsprechenden Acylschwefelsäuren. Bei steigender C-Atomzahl der Carbonsäureanhydride wurde eine geringe Abnahme der Reaktionsfreudigkeit beobachtet.

Die jeweiligen verbleibenden Reaktionsrückstände erwiesen sich je nach den Versuchsbedingungen als Gemische von primär entstandener Acylschwefelsäure, da-

raus entstandener α -Sulfokarbonsäure, von Zersetzungsprodukten, denen je nach den Einsatzverhältnissen Säurechlorid oder Säureanhydrid in einer Menge von 20 - 30 % anhaftet. Die Umlagerung der primär entstandenen Acylschwefelsäure liess sich durch Umsetzung bei tiefen Temperaturen (zwischen -60° und -20°C) verhindern. Bei Reaktionstemperaturen unterhalb -30°C lassen sich nach Entfernung des entsprechenden Säurechlorids Gemische von reiner Acetylschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid in Form von farblosen Kristallen erhalten. Die halogenfreien Produkte und der Reaktionsverlauf nach Gleichung (19) zeigen, dass Acetylschwefelsäure als Mischanhydrid der Schwefel- und Essigsäure betrachtet werden muss.

Es darf mit Sicherheit angenommen werden, dass auch höhere aliphatische Kohlenstoffanhydride, die hier nicht untersucht wurden, analog mit Halogenschwefelsäuren reagieren.

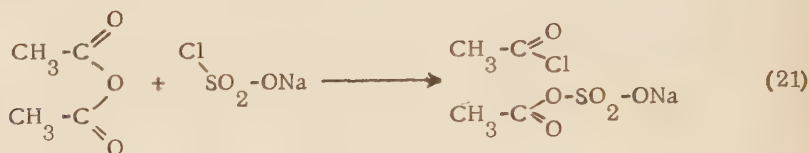
Durch Umsetzung der acetylschwefelsäurehaltigen Reaktionsrückstände mit gesättigten Lösungen von Natriumacet bzw. Ammoniumacetat in Eisessig lassen sich nicht die entsprechenden Salze der Acylschwefelsäure, sondern die Pyrosulfate als ihre Zerfallsprodukte darstellen. Es muss danach angenommen werden, dass die Salze der Acylschwefelsäuren im Gleichgewicht stehen mit dem entsprechenden Pyrosulfat und dem entsprechenden Säureanhydrid nach



H.J. BAKER und J. V. DUBSKY¹³⁾ setzten Pyroschwefelsäuren mit Propionsäureanhydrid zu α -Sulfopropionsäure um, die man sich durch Umlagerung aus der nach Gleichung (20) primär entstandenen Acylschwefelsäure entstanden denken muss.

6. Umsetzung von Natriumchlorsulfat und Ammoniumchlorsulfat mit Essigsäureanhydrid.

Es wurde nun versucht, durch Umsetzung von Natriumchlorsulfat mit Essigsäureanhydrid zu dem Na-Salz der Acetylschwefelsäure zu gelangen nach



In der Standardapparatur wurden 27,7 g (0,20 Mol) feinstgepulvertes Na-Chlorsulfat im Reaktionskolben vorgelegt und unter Rühren bei Zimmertemperatur 102,1 g (1 Mol) Essigsäureanhydrid zugegeben (26). Nach der Zugabe, bei der sich keinerlei Selbsterwärmung zeigte, wurde auf 10^{-2} mmHg evakuiert und 5 Stunden bei Zimmertemperatur destilliert. Anschliessend wurde das in den Kältefallen bei -70° und -180°C kondensierte Destillat gesammelt und in der Mikrokolonne fraktioniert.

I. Fraktion:	Kp: 49° bis 52°C	15,1 g farbloses, reines Acetylchlorid
II. Fraktion:	Kp: 137° bis 140°C	farbloses Essigsäureanhydrid

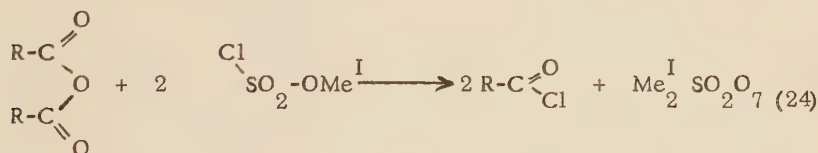
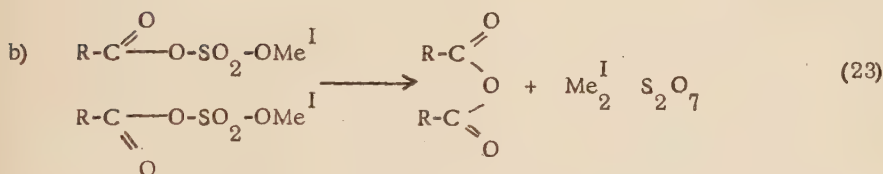
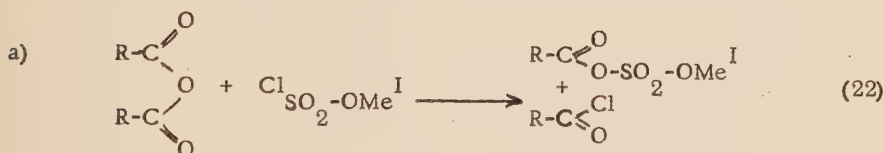
Es wurde erneut 5 Stunden bei 10^{-2} mmHg und 20°C destilliert. Die anschliessende Fraktionierung ergab nochmals 0,4 g Acetylchlorid. Die Gesamtmenge an erhaltenen Acetylchlorid betrug demnach 15,5 g entsprechend 98,7 % der theoretisch möglichen Menge.

Die Reaktion verläuft heterogen und führt nach Gleichung (21) quantitativ zu Acetylchlorid. Im Reaktionskolben verbleibt nach Abzug des grössten Teiles des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Vakuumdestillation ein weisses Pulver, das mit getrocknetem Methylenchlorid aus dem Kolben gespült, abgesaugt, 5-mal mit absolutierten Benzol und 2-mal mit getrocknetem Äther gewaschen wurde. Anschliessend wurde das Salz im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 und P_4O_{10} getrocknet.

Eine Analyse des weissen, lockeren, feinstkristallinen Salzes ergab, dass es sich nicht um das gesuchte Natriumsalz der Acetylschwefelsäure, sondern um dessen Zersetzungsprodukt (Gleichung 20) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ handelt.

Eine analog durchgeführte Umsetzung mit Ammoniumchlorsulfat führte auch hier über das Ammoniumsalz der Acetylschwefelsäure zu Ammoniumpyrosulfat und zu Acetylchlorid in einer Ausbeute von 98 % der Theorie.

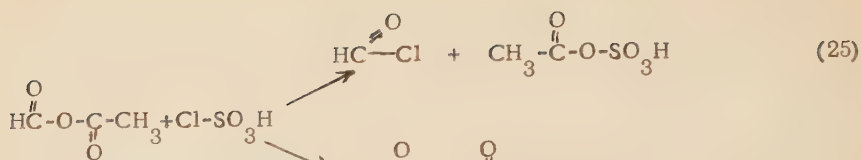
Die Reaktion von Na- und NH_4 -Chlorsulfat mit Essigsäureanhydrid führt bei Zimmertemperatur (20°C) in quantitativer Ausbeute zu Acetylchlorid und primär zu dem jeweiligen Salz der Acetylschwefelsäure, das dann unter Acetanhydridabgabe in Pyrosulfat übergeht. Es ergibt sich danach folgende Endgleichung:



7. Reaktionen von Halogenschwefelsäuren mit unsymmetrischen aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden.

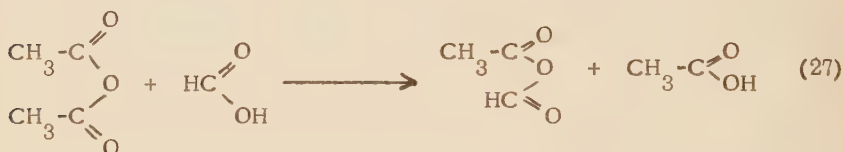
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Ameisensäure-Essigsäureanhydrid.

Hatte sich die Reaktion von Chlorschwefelsäure mit symmetrischen aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden nach einem eindeutigen Ablauf vollzogen, so war durch den Einsatz von Mischanhydriden der aliphatischen Monocarbonsäuren die Möglichkeit zweier Reaktionsabläufe gegeben.



Es war von Interesse, an welchen Rest des Mischanhydrids sich das Halogen bei der Reaktion begibt. Verläuft die Reaktion nach Gleichung (26), so war intermediär eine Formylschwefelsäure zu erwarten, die infolge ihrer Unbeständigkeit in Kohlenmonoxyd und Schwefelsäure weiter zerfällt. Verläuft die Reaktion nach Gleichung (25), so war primär Acetylschwefelsäure und Formylchlorid zu erwarten, das, ebenfalls unbeständig, sofort in Kohlenmonoxyd und Chlorwasserstoff zerfällt.

Von dem nach Gleichung



(Versuch 7) dargestellten Ameisensäure-Essigsäureanhydrid wurden 0,5 Mol in der Standardapparatur nach (Seite 9) bei -40°C mit 0,3 Mol Chlorschwefelsäure unter ständigem Rühren umgesetzt. Bereits bei dieser Temperatur wurde ein starkes Aufschäumen beobachtet, wahrscheinlich hervorgerufen durch aus dem Zerfall des Formylchlorids entstehendes HCl und CO (Versuch 8). Das farblose, zähflüssige Reaktionsgemisch wurde langsam auf 20°C gebracht und Vakuum von 4 mmHg angelegt. Nun wurde im Wasserbad 5 Stunden bei $40 - 50^\circ\text{C}$ und 4 mmHg destilliert, bis der Reaktionsrückstand chloridfrei war. Der abdestillierte und in den Kühlfallen kondensierte Chlorwasserstoff wurde mit 1n NaOH gegen Phenolphthalein zu 0,1 Mol bestimmt. Das in den Kühlfallen kondensierte Säurechlorid ergab sich nach sorgfältiger Fraktionierung zu 13,3 g (0,17 Mol) Acetylchlorid.

Demnach verlief die Reaktion zu 35 % nach Gleichung (25) und zu 65 % nach Gleichung (26). Das Halogen begibt sich demnach bevorzugt an den Acetylrest, wobei intermediär Formylschwefelsäure gebildet werden muss, die in CO und Schwefelsäure zerfällt.

Der Rückstand bestand aus Schwefelsäure, Acetylschwefelsäure, deren Umlagerungs-Zersetzungsprodukt und Mischanhydrid.

Ein durch Umsetzung des Rückstandes mit Na-acetat in Eisessig dargestelltes weisses, sehr hygroskopisches Salz ergab einen Schwefelwert von 24,3 % S nach WURTZSCHMITT-Aufschluss und 21,4 % S nach Hydrolyse. Es dürfte sich hier um ein Gemisch von Na-Pyrosulfat und Na-Sulfat handeln, als Zersetzungsendprodukte nach Gleichung (8) (Versuch 9).

b) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Ameisensäure-Essigsäureanhydrid.

Im nachfolgenden Versuch sollte nun der Reaktionsverlauf mit Fluorschwefelsäure verfolgt werden, wobei besonders auf die Ausbeute der entstehenden Halogenverbindungen geachtet wurde.

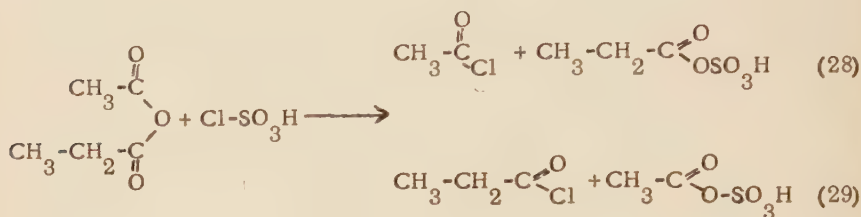
Bei -45°C wurden 0,3 Mol Fluorschwefelsäure mit 0,5 Mol Mischanhydrid (Versuch 10) zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe von etwa $\frac{2}{3}$ der Mischanhydridmenge wurde der Kolbeninhalt fest. Bei der Zugabe trat Schäumen und Nebelbildung auf. Die Kolbentemperatur wurde langsam auf 0°C gebracht, wobei das Gemisch unter Aufschäumen flüssig wird. Nun wurde vorsichtig Vakuum von 4 mmHg angelegt und die Kolbentemperatur langsam innerhalb 9 Stunden auf 50°C gebracht. Der farblose Reaktionsrückstand war nunmehr fluoridfrei.

Das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde gesammelt und vorsichtig fraktioniert. Der entstandene Fluorwasserstoff wurde mit NaOH gegen Phenolphthalein zu weniger als 1 % bestimmt. Bei der weiteren Fraktionierung wurden 2,6 g Formylfluorid (27) und 14,1 g Acetylfluorid erhalten. Demnach hat die Reaktion hier ebenfalls nach den beiden Möglichkeiten stattgefunden, wobei 19 % analog (25) und 81 % (26) reagierten. Auch hier ist die Acetylfluoridbildung und primär Formylschwefelsäure bevorzugt. Im Gegensatz zu dem vorhergehenden Versuch ist das hier erhaltene Formylhalogenid beständig. Es wurde deshalb nur eine geringe Menge an Halogenwasserstoff gefunden, der vom Ausgangsprodukt, das nicht rein erhalten werden kann und geringe Mengen an Essigsäure enthält, die mit Fluorschwefelsäure analog Gleichung (4) reagiert, herrührt.

c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure-Propionsäureanhydrid.

In der üblichen Apparatur wurden bei -20°C 0,2 Mol nach Versuch 11 dargestelltes Mischanhydrid mit 0,1 Mol Chlorschwefelsäure umgesetzt. (Versuch 12) Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf 0°C gebracht und Vakuum von 10^{-2} mmHg angelegt. Nach 3 Stunden Destillation bei 20°C war der Rückstand chloridfrei. Das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde gesammelt und vorsichtig fraktioniert. Die erhaltenen Säurechloridmengen waren 4,4 g Acetylchlorid und 3,7 g Propionylchlorid.

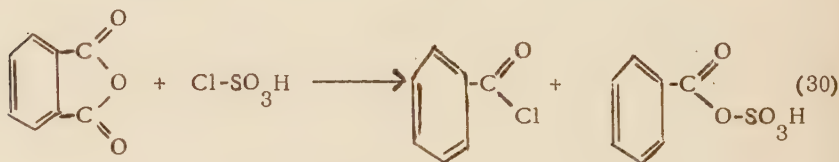
Demnach lief auch hier die Reaktion sowohl nach Gleichung (28) zu Acetylchlorid und Propionylschwefelsäure als auch nach Gleichung (29) zu Propionylchlorid und Acetylschwefelsäure ab.



8. Reaktionen von Halogenschwefelsäuren mit aromatischen Monocarbonsäureanhydrid.

a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Benzoesäureanhydrid in Methylenchlorid

Es war von Interesse, ob und wie die Reaktion von Halogenschwefelsäure mit einem aromatischen Monocarbonsäureanhydrid abläuft. Hierzu wurde Benzoesäureanhydrid eingesetzt, das nach den bisherigen Erfahrungen mit Chlorschwefelsäure nach Gleichung



reagieren sollte. Eine Kernsulfurierung, die in der Hauptsache zum m-sulfurierten Produkt führen würde 51) ist hier erschwert durch die bereits vorhandene Carboxylgruppierung (K. LAUER 29), so dass die Reaktion nach Gleichung (30) erwartet werden dürfte.

In der Apparatur nach Seite 17 wurden 0,1 Mol Benzoesäureanhydrid in 40 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und auf -20°C gekühlt. Unter ständigem Rühren wurden 0,1 Mol Chlorschwefelsäure zügig zugetropft. (Versuch 13) Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei über leicht gelbgrün nach braun und fluoreszierte stark. Nach der vollständigen Zugabe der Chlorschwefelsäure wurde das Gemisch auf Zimmertemperatur gebracht und das Methylenchlorid am Vakuum abgezogen. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei Normaldruck eine halbe Stunde auf

80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde Vakuum von 10^{-2} mmHg angelegt und 2 Stunden destilliert, wobei die Temperatur bis 60°C gesteigert wurde. Nun wurde das in den Kältefallen kondensierte Destillat sorgfältig fraktioniert. Dabei wurden 9,4 g, das entspricht 66,8 % der theoretisch möglichen Menge an farblosem rauchendem zu Tränen reizendem Benzoylchlorid (Kp: Benzoylchlorid 187 - 195°C) erhalten. Von dem erhaltenen Säurechlorid wurde nach R. SHRINER und C. FUSON 28) das Anilid hergestellt, dessen Schmelzpunkt 162°C (theor. F.: 163°C) betrug.

Die Reaktion lief also zu 67 % nach Gleichung (30) ab, wobei Benzoylschwefelsäure und Benzoylchlorid als Endprodukt entstehen.

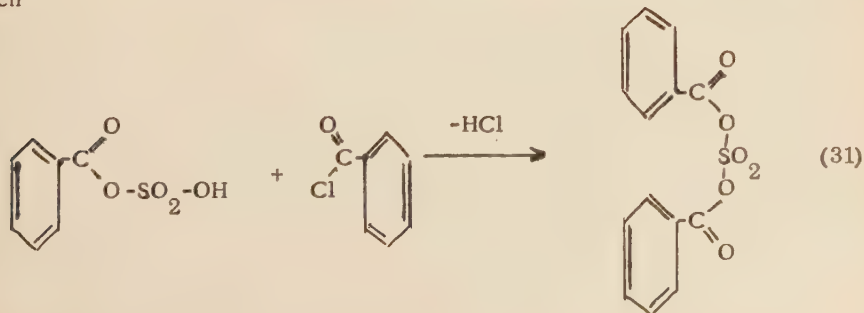
A. OPPENHEIM 5) hatte durch Umsetzen von Benzoylchlorid mit konz. Schwefelsäure unter HCl Abspaltung Benzoylschwefelsäure in Form einer harten, hygroskopischen Masse erhalten. Er erwähnt eine rasche Umlagerung dieses Produktes schon bei Zimmertemperatur in Sulfobenzoessäure.

Dies wurde von G. A. ELLIOTT 14) widerlegt, der Nitrosylschwefelsäure mit Benzoylchlorid umsetzte und so unter Nitrosylchloridentwicklung ebenfalls zu Benzoylschwefelsäure gelangte.

Nach diesen Angaben lässt sich die gebildete Benzoylschwefelsäure Monate lang bei Zimmertemperatur im Exsiccator aufbewahren, ohne dass eine nennenswerte Umlagerung eintrat. Selbst bei Temperatur bis 100°C tritt nur eine sehr langsame Umlagerung auf.

In dem nach Gleichung (30) erhaltenen festen Reaktionsprodukt liess sich trotz der angewandten hohen Temperatur viel hydrolysierbarer Schwefel nachweisen. Das zeigt, dass sich die entstandene Benzoylschwefelsäure viel schwerer als die aliphatischen Acylschwefelsäuren umlagert. Der aromatische Rest und die damit verbundene Kemmesomerie erhöht also die Beständigkeit des Mischanhydrids aus Benzoe- und Schwefelsäure.

Bei der Reaktion entstandener Chlorwasserstoff weist auf eine Nebenreaktion hin. Nach C. A. ELLIOTT 14) setzt sich Benzoylschwefelsäure mit Benzoylchlorid um nach



wobei Dibenzoylsulfat und Chlorwasserstoff entstehen. Der bei der Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Benzoessäureanhydrid entstehende Chlorwasserstoff lässt sich so leicht erklären:

Bei der Umsetzung entsteht Benzoylchlorid, das sich mit bereits gebildeter Benzoylschwefelsäure weiter nach Gleichung (31) umsetzt. Durch kontinuierliches Abziehen des entstehenden Benzoylchlorids lässt sich eine Reaktion nach Gleichung (31) weitgehend verhindern.

Ein Versuch (Versuch 14), die analoge Umsetzung ohne Lösungsmittel ablaufen zu lassen, ging weniger gut vor sich.

In der Apparatur nach Seite 9 liess man zu 0,062 Mol Benzoessäureanhydrid, das auf -50°C gekühlt war, 0,055 Mol Chlorschwefelsäure langsam zutropfen. Es entstand keine homogene Lösung, deshalb wurden 5 ml getrocknetes Methylenchlorid zugegeben. Aus der nunmehr entstandenen homogenen Lösung wurde das Methylenchlorid abgezogen. Anschliessend wurde 3 Stunden bei 10^{-2}mmHg und 60°C destilliert.

Die bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoffmenge wurde mit NaOH gegen Phenolphthalein zu 0,014 Mol bestimmt (25,5 % der Cl-Menge). Das Kondensat aus den Kühlfallen ergab nach sorgfältiger Fraktionierung 5,1 g Benzoylchlorid entsprechend 66 % der theoretisch möglichen Menge. Der verbleibende feste, leicht braune Rückstand scheidet beim Versetzen mit H_2O Benzoessäure ab ($F\ 141,0^{\circ}\text{C}$). Der mineralsaure Rückstand ist hygroskopisch; er löst sich in Äther nicht vollständig. Das Ätherextrakt ergab nach Abzug des Äthers folgende Analysenwerte:

Schwefelwert nach Aufschluss:	8,70 % S (8,67 % S)
Schwefelwert nach Hydrolyse:	7,53 % S (7,66 % S)
Chlorwert nach Hydrolyse:	1,81 % Cl

Der analog durchgeführte Versuch 14 bestätigte die Ergebnisse von Versuch 13, wonach bei der Reaktion 66 % der Theorie an Benzoylhalogenid entstehen nach Gleichung 30. Nach Gleichung 31 entsteht auch hier eine starke Chlorwasserstoffentwicklung; die 25,5 % des eingesetzten Halogens beträgt.

Die Reaktion von Chlorschwefelsäure mit Benzoessäureanhydrid läuft also weniger freudig, als mit niedrigen aliphatischen Säureanhydrid jedoch noch exotherm nach Gleichung (28), ab. Eine Weiterreaktion der entstehenden Benzoylschwefelsäure mit dem ebenfalls entstehenden Benzoylchlorid führt nach Gleichung (31) zu Chlorwasserstoff und Dibenzoylschwefelsäure. Durch kontinuierliches Abziehen des Benzoylchlorids wurde die Weiterreaktion nach Gleichung (31) weitgehend verhindert.

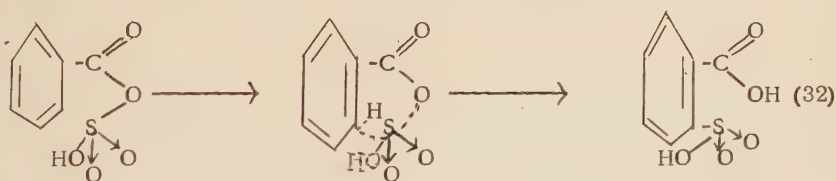
Der Angriff der Chlorschwefelsäure erfolgt an der Anhydridgruppierung des Benzoesäureanhydrides. Eine geringe Kemsulfurierung ist nicht ausgeschlossen.

Als Rückstand verbleibt ein Gemisch von bei Zimmertemperatur stabiler Benzoylschwefelsäure, Benzoesäureanhydrid, das in Überschuss angewandt wurde, Dibenzoylschwefelsäure, Sulfobenzoesäure und geringe Mengen an festgehaltenen Halogenverbindungen.

Benzoesäureanhydrid verhält sich also gegenüber Chlorschwefelsäure analog den aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden.

b) Umlagerung der Benzoylschwefelsäure nach G. A. ELLIOTT 14)

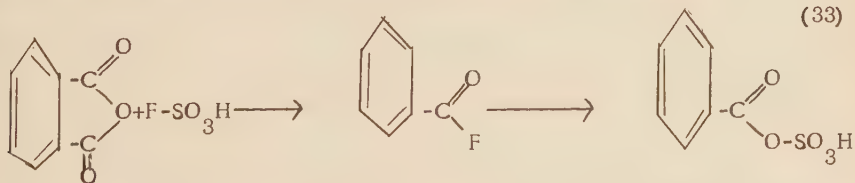
In Versuch 15 sollte die entstandene Benzoylschwefelsäure vollkommen umgelagert werden in die o-Sulfobenzoesäure (G. A. ELLIOTT 14). Nach 3-stündigem Kochen des Reaktionsrückstandes in Methylenchlorid war nur wenig umgelagert. Nun wurde 4 Stunden im Ölbad auf 150°C erhitzt. Nunmehr trat nach Hydrolyse nur mehr eine sehr geringe SO₄ Fällung auf. Die Umlagerung nach G. A. ELLIOTT 14)



war nun nahezu vollständig eingetreten.

c) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Benzoesäureanhydrid.

Es wurde erwartet, dass sich auf Fluorschwefelsäure nach Gleichung



mit Benzoesäureanhydrid umgesetzt. Dadurch sollte sich eine einfache Methode zur Darstellung von Benzoylfluorid ergeben.

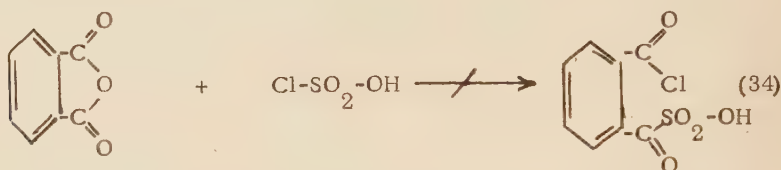
Auf übliche Weise wurden 0,6 Mol Benzoesäureanhydrid mit 0,5 Mol Fluorschwefelsäure in 30 ml Methylenchlorid umgesetzt (Versuch 16). Die Reaktion verlief unter Fluorwasserstoffentwicklung. Die nach sorgfältiger Fraktionierung des Kondensates erhaltene Benzoylfluoridmenge (Kp: 153 - 157°C, theor.: 154 - 157°C 33)), betrug 4,8 g entsprechend 77,4 % der theoretisch möglichen Menge. Die

Reaktion läuft also nach Gleichung (33, ab und führt analog der Reaktion mit Chlorschwefelsäure zum Säurehalogenid, Fluorwasserstoff, Benzoylschwefelsäure und Dibenzoylschwefelsäure.

9. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden.

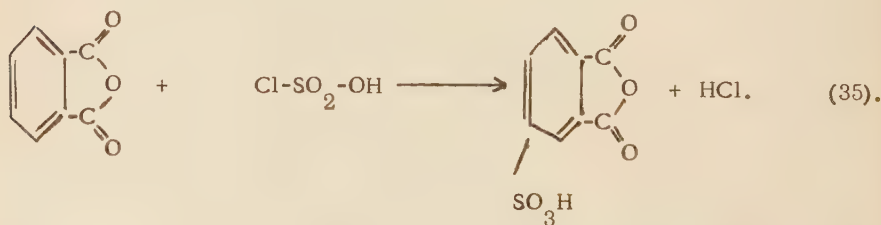
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Phthalsäureanhydrid

Es war nun von Interesse, ob sich Chlorschwefelsäure auch mit cyclischen Carbonsäureanhydriden umsetzen lässt, wobei man nach Öffnen des Anhydridringes beim Phthalsäureanhydrid z.B. eine Phthalsäuremonochlorid-Phthalylschwefelsäure erwarten müsste.:



Da beim Phthalsäureanhydrid ein energetisch sehr günstiger Fünfring vorliegt (BAEYER-Spannung), war von vornherein zu erwarten, dass die Reaktion im Gegensatz zu offenen Anhydriden sehr schwer vor sich geht und das eventuell entstehende Primärprodukt unbeständig ist.

Durch die erforderlichen Reaktionsbedingungen könnte auch eine teilweise Sulfurierung des Kernes unter HCl-Abspaltung eintreten:



In einem 250-ccm Dreihalsschliffkolben mit mechanischem Rührer, Tropfrichter und Rückflusskühler mit CaCl_2 -Röhrchen wurde versucht, 0,15 Mol Phthalsäureanhydrid und 0,1 Mol Chlorschwefelsäure miteinander umzusetzen (Versuch 17). Bei Zimmertemperatur zeigte sich dabei nur teilweises Lösen des Anhydrids in der Chlorschwefelsäure; auch nach längerem Rühren löste es sich nicht vollstän-

dig. Erst bei langsamer Temperaturerhöhung auf dem Wasserbad löste es sich mehr und mehr, bei 80°C war es vollständig gelöst. Beim Abkühlen des Gemisches fiel das Phthalsäureanhydrid wieder in Form weisser Kristalle aus. Nach 8-stündigem Rühren auf dem Wasserbad bei 100°C blieb es dann zwar in Lösung, es fand dabei aber keine Umsetzung statt; die beiden Substanzen konnten unverändert wiedererhalten werden.

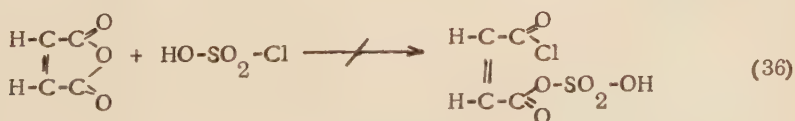
Nunmehr wurde versucht 0,15 Mol Phthalsäureanhydrid mit 0,15 Mol Chlorschwefelsäure auf dieselbe Art miteinander umzusetzen: man erhitze 5 Stunden lang am Ölbad auf 180°C (Versuch 18). Bei dieser Temperatur siedet bereits die eingesetzte Chlorschwefelsäure, wobei sie sich teilweise in HCl und SO₃ zersetzt. Man kann hier also nicht mehr nur von einer Umsetzung der Chlorschwefelsäure mit Phthalsäureanhydrid sprechen, sondern muss auch eine Reaktion von SO₃ mit Phthalsäureanhydrid annehmen, wobei nach A. REE 34) eine Sulfophthalsäure zu erwarten wäre. Tatsächlich wurde bei diesem Versuch das Entweichen einer geringen Menge HCl durch das CaCl₂-Röhrchen des Rückflusskühlers festgestellt. Ein weiterer Versuch, Phthalsäureanhydrid und Chlorschwefelsäure miteinander umzusetzen, wurde im Bombenrohr durchgeführt, um einen Zerfall der Chlorschwefelsäure zu vermeiden (Versuch 19). Selbst bei einer Temperatur von 200 bis 210°C, konnte keine nennenswerte Umsetzung erreicht werden.

Die Reaktion von Chlorschwefelsäure mit Phthalsäureanhydrid, einem Fünfring bildenden cyclischen Anhydrid, findet selbst unter schärfsten Bedingungen nicht in der erwarteten Form statt. Es zeigt sich, dass der energetisch günstige Fünfring eine Reaktion nach der Gleichung (35) nicht zulässt. Während der Ring des Phthalsäureanhydrids von PCl₅ geöffnet wird E. OTT und A. LANGEWOHL 52) widersteht er dem Angriff der Chlorschwefelsäure.

b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Maleinsäureanhydrid.

Die Reaktion mit Chlorschwefelsäure wurde nochmals mit einem cyclischen Fünfring-Anhydrid durchgeführt, mit Maleinsäureanhydrid.

Die Reaktion würde hier unter Öffnung der Anhydridbindung verlaufen nach:



Analog zum Vorgehen beim Phthalsäureanhydrid wurde 0,15 Mol Maleinsäureanhydrid mit 0,1 Mol Chlorschwefelsäure versetzt. Schon bei Zimmertemperatur löste sich das Anhydrid mit stark negativer Lösungswärme in der Chlorschwefelsäure

auf. Trotzdem man die Lösung aber 5 Std. auf dem Wasserbad auf 60°C erwärmte, konnte man die beiden Substanzen beinahe unverändert wiedergewinnen (Versuch 20). Es war also keine Umsetzung eingetreten. Sehr geringe Mengen HCl stammen von einem geringen Zerfall der Chlorschwefelsäure. Auch bei vierstündigem Erhitzen eines Reaktionsgemisches derselben Zusammensetzung auf 90°C (Versuch 21) fand keine Reaktion statt. Es wurde etwas HCl beobachtet, der von einer geringen Zersetzung der Chlorschwefelsäure herrührt. Die Ausgangsstoffe liessen sich auch hier wieder gewinnen.

Erst bei einer Temperatur von 150°C über 6 Std. (Versuch 22) fand eine teilweise Reaktion statt, die durch die bereits bei dieser Temperatur einsetzende starke Zersetzung der Chlorschwefelsäure in unübersichtlicher Weise zu einem zähflüssigen schwarzbraunen Produkt führt. Um überschüssige Chlorschwefelsäure zu entfernen, wurde der Reaktionsrückstand bei 70°C und 10^{-2} mmHg einer Destillation unterworfen. Der jetzt teerartige schwarze Rückstand wurde zur weiteren Reinigung mit getrocknetem Äther versetzt.

Dabei erwies sich ein fester schwarzer Anteil als ätherunlöslich, anscheinend handelt es sich dabei um Zersetzungsprodukte. Der ätherlösliche Teil wurde nach Abziehen des Äthers untersucht. Es war ein gelbbraunes, zähflüssiges Öl, das beim Destillieren zu Schwefelsäure als Destillat führt, während als Rückstand eine schwarze Masse von Zersetzungsprodukten zurückblieb.

Die Analysenergebnisse dieses gelben Öles lassen nicht auf ein einheitliches Produkt schliessen. Es wird angenommen, dass sich bei der obigen Reaktion ein Reaktionsgemisch von Sulfomaleinsäure mit durch Nebenreaktionen entstandenen Zersetzungsprodukten vorliegt. Sulfomaleinsäure könnte dabei nach H. J. BACKER und J. M. van der ZANDEN 35) aus Maleinsäureanhydrid und dem SO_3 , das von der Zersetzung der Chlorschwefelsäure herrührt, entstanden sein.

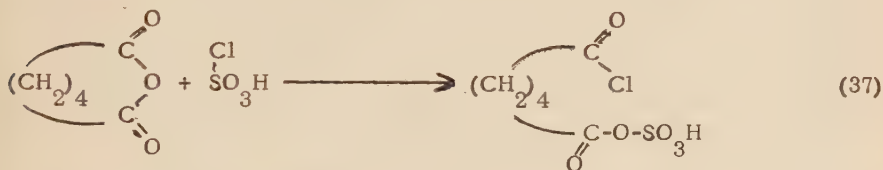
Die Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Chlorschwefelsäure verlief ebenfalls nicht nach Gleichung (36). Dieser Befund bestätigt, dass die Energieverhältnisse des Fünfringes auch hier, analog zum Phthalsäureanhydrid, keine Umsetzung mit Chlorschwefelsäure zulassen. Erst bei einer Temperatur, bei der sich die Chlorschwefelsäure zersetzt, wurde eine Reaktion festgestellt, die zu uneinheitlichen Produkten führte.

c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Adipinsäureanhydrid.

Das bei Versuch 23 gewonnene Adipinsäureanhydrid ist in stabiler Form polymer. Nach J. W. HILL 36) bildet es höhere Ringe, an deren Aufbau sich 4 bis 7 Moleküle Adipinsäureanhydrid beteiligen. Der Schmelzpunkt der Polymerprodukte beträgt 75 bis 80°C , je nach der Ringgrösse, die durch die Darstellungsart bedingt ist. Das in Versuch 23 erhaltene Produkt hatte $F = 76^{\circ}\text{C}$.

Durch Hochvakuumkurzwegdestillation (Versuch 24) erhält man nach Abfiltrieren der in geringen Mengen in dem flüssigen Destillat schwimmenden Adipinsäure ein reines monomeres Adipinsäureanhydrid mit einem Schmelzpunkt von 21°C , das einige Zeit bei absolutem Feuchtigkeitsausschluss beständig ist 45). Es war nun von Interesse, ob die Annahme nach den Versuchen (17-22) richtig ist, dass die Reaktionsträgheit von Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid gegenüber Chlorschwefelsäure auf der Beständigkeit des 5-er Ringes dieser Anhydride beruht.

Deshalb wurde nun das einen 7-er Ring tragende Adipinsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure umgesetzt. Es wurde eine Umsetzung nach Gleichung



erwartet.

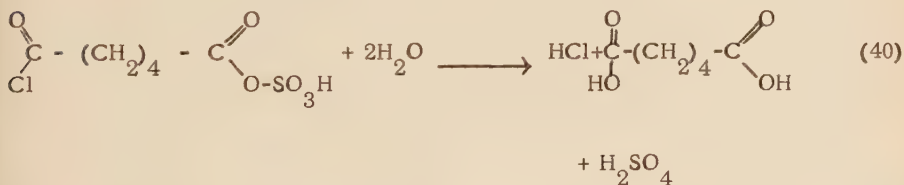
In Versuch 25 wurde 1 g Polymerprodukt mit 0,5 ml Chlorschwefelsäure bei -20°C versetzt. Das feste Adipinsäureanhydrid wurde leicht gelb und bei 0°C wurde es bei Umschütteln unter Selbsterwärmung sehr rasch dunkelbraun. Durch Vakuumdestillation bei 50°C und 0,01 mmHg wurde versucht, die überschüssige Chlorschwefelsäure abziehen. Das verbliebene schwarzbraune, zähflüssige Produkt wurde nicht weiter aufgearbeitet. Durch Destillation liess sich keine Trennung erreichen. Bei einer erneuten Umsetzung wurden 6,4 g nach Versuch 24 frisch hergestelltes monomeres Adipinsäureanhydrid in 30 ml frisch getrockneten Methylenchlorid gelöst. Zu der auf -10°C gekühlten Lösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss und ständigem Rühren 3,30 ml Chlorschwefelsäure getropft (Versuch 26). Hierbei farbte sich die Lösung leicht honiggelb, gleichzeitig schied sich ein gelbes, zähes Öl ab.

Chlorschwefelsäure und Adipinsäureanhydrid sind in Äther löslich. Die überstehende leicht gelbe Flüssigkeit (hauptsächlich Methylenchlorid) wurde mit einer Pipette abgezogen, das abgeschiedene Öl wurde mit 7 ml getrocknetem Methylenchlorid versetzt und gerührt, nach Absitzen des Öles wurde die überstehende, nunmehr nur leicht gelbe Flüssigkeit abgezogen. Dieses Waschen wurde noch 2 mal wiederholt, wobei beim letzten Mal das abgezogene Methylenchlorid farblos war. Während der ganzen Prozedur wurde das Reaktionsprodukt unterhalb -10°C gehalten. Trotzdem farbte sich das Reaktionsprodukt laufend leicht dunkler zu schliesslich leicht gelbrot. Am Hochvakuum wurde nunmehr bei 10^{-2} mmHg und -10°C das restliche Methylenchlorid abgezogen. Nach 4 Stunden HV-Destillation wurde das Produkt analysiert.

möglich. Weichen doch die Dicarbonsäureanhydride ebenfalls durch Polymerisation der ungünstigen 7-12 Ringbildung aus. Tatsächlich wurde selbst bei absolutem Feuchtigkeitsausschluss bei Zimmertemperatur eine stetige mässige HCl Entwicklung beobachtet, die auf eine Reaktion nach Gleichung (39) einweist. Bei Temperaturen unterhalb -20°C trat keine merkliche HCl-Entwicklung mehr auf.

Die laufende Dunkelfärbung des entstandenen Reaktionsproduktes und der Unterschied der beiden S-Werte weisen auf eine Umlagerung hin. Da eine destillative Trennung nicht möglich ist, wurde eine Trennung durch Lösungsmittel versucht. Mit absolutem Äther wurde schliesslich ein Lösungsmittel gefunden, mit dem sich ein Teil des Reaktionsproduktes herauslösen liess. (Versuch 27) Nach 4maliger Extraktion mit absolutem Äther verblieb ein geringer ätherunlöslicher, zäher, dunkelbrauner, lackartiger Rückstand. Er reagierte stark sauer, war in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Aceton. Die wässrige saure Lösung ergab weder eine Sulfat- noch eine Chloridfällung. Der ätherunlösliche Rückstand war also vollkommen umgelagertes bzw. zersetztes Reaktionsprodukt.

Der in Äther gelblich-rote, lösliche in den Augen leicht beissende Anteil des Reaktionsproduktes mit stechendem Geruch, wurde nach Abziehen des Äthers untersucht. Der gelbe, feste Rückstand wurde nie über -10°C erwärmt. Er war in Wasser löslich unter Blasen-(HCl) Entwicklung und Bildung von sich langsam lösender weisser Adipinsäure unter gleichzeitiger Hydrolyse der Carboxylschwefelsäurebindung zu den Stammsäuren nach:



Das sich in Eisessig lösende Produkt ist mineralsauer. Eine Analyse ergab einen Wurtzschmitt-Schwefelwert von 12,58 % S, einen Hydrolyseschwefelwert von 12,44 % S und einen Hydrolysechlorwert von 8,48 % Cl. Es wurde ein Analogieversuch durchgeführt (Versuch 28).

Das sich wieder aus der Methylenchloridlösung ausscheidende Reaktionsprodukt ergab nach Waschen mit Methylenchlorid und 7 Stunden Trocknen am Hochvakuum einen Aufschluss-Schwefelwert von 12,47 % S, einen Hydrolyse-Schwefelwert von 9,53 % S und einen Hydrolyse-Chlorwert von 9,48 % Cl.

Der analoge Versuch 27 gewonnene Ätherrückstand ergab einen Aufschluss-Schwefelwert von 12,72 % S, einen Hydrolyse-Schwefelwert von 10,52 % S, und einen Hydrolyse-Chlorwert von 4,77 % Cl.

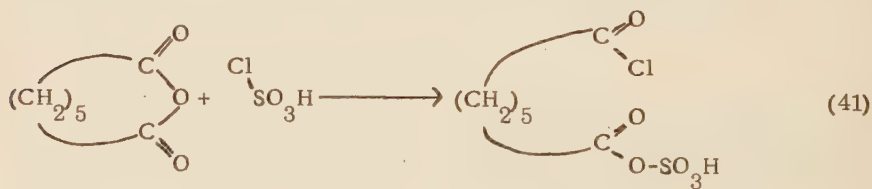
Die Auswertung der Analysen sowie die Betrachtung der Eigenschaften der erhaltenen Verbindung zeigen, dass die Reaktion nach Gleichung (35) abläuft. Primär entsteht dabei also ein Tripel-Mischanhydrid, gebildet aus Salzsäure, Adipinsäure und Schwefelsäure. Die Verbindung ist sehr Hydrolyse empfindlich, wobei durch Wassereinfluss die jeweiligen freien Säuren gebildet werden. Die Verbindung ist in absolutem Äther gelblich löslich und in ätherischer Lösung bei Temperatur bis zu -20°C beständig. Bei Zimmertemperatur tritt nach einiger Zeit Gelbfärbung ein, wobei sich durch teilweise Umlagerung bzw. Zersetzung ein braunes, zähes Produkt abscheidet. Gleichzeitig darf bei den oben angewandten Bedingungen eine Kondensation unter HCl -Abspaltung nach Gleichung (39) angenommen werden.

Setzt man der farblosen ätherischen Lösung etwas Wasser zu, so scheidet sich unter Hydrolyse des gelösten Mischanhydrides Adipinsäure aus, deren Schmelzpunkt zu 149°C bestimmt wurde; während der sofort eintretenden Hydrolyse bilden sich an der festen Substanz Blasen, die während des Aufsteigens verschwinden (HCl).

Die exotherm ablaufende Reaktion nach Gleichung (37) zeigt, dass der Siebenering des monomeren Adipinsäureanhydrids leicht mit Chlorschwefelsäure aufgespalten werden kann, während der Fünfering des Maleinsäure- bzw. Phthalsäureanhydrides dem Angriff der Chlorschwefelsäure widersteht.

d) Umsetzung von Pimelinsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure.

Es wurde nach der erfolgreichen Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Adipinsäureanhydrid versucht, das nächsthöhere Homologe, das Pimelinsäureanhydrid, in die Reaktion einzusetzen. Hier wurde eine Reaktion nach Gleichung



erwartet.

3,7 g von nach Versuch 29 dargestellten Pimelinsäureanhydrid 46) wurden in 30 ml trockenem Methylenchlorid bei -20°C mit 1,715 ml Chlorschwefelsäure zur Reaktion gebracht (Versuch 30). Bei der Chlorschwefelsäure färbte sich das Reaktionsgemisch über gelb nach erdbraun, ohne dass sich jedoch hier analog dem Versuch mit Adipinsäureanhydrid ein Öl abschied. Dadurch wurde die Trennung des entstehenden Reaktionsproduktes sehr erschwert. Es wurde nun das Methylenchlorid im Vakuum abgezogen. Es verblieb eine gelb bis rot-braune zähe Masse,

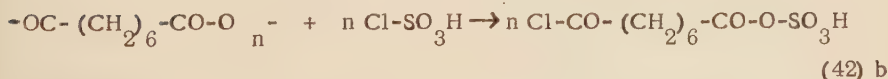
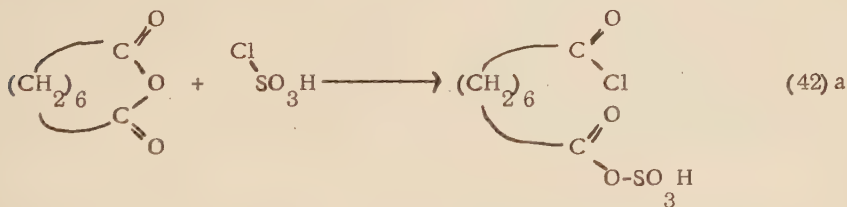
die 3 Stunden am Hochvakuum bei 10^{-2} mmHg und 0°C behandelt wurde. Das nunmehr erhaltene Produkt war in Wasser und in Äther mit schön violetter Farbe löslich.

Die Analyse ergab einen Schwefelwert nach Aufschluss von 10,14 % S, nach Hydrolyse von 7,26 % S und einen Chlorwert von 8,13 (8,24 %). Ein Teil des Produktes wurde in absolutem Äther aufgelöst, wo es nahezu vollständig löslich ist. Nach Filtration und nach Abzug des Äthers im Vakuum wurde von dem erhaltenen Produkt 9,85 % Aufschluss-Schwefel, 4,05 % Hydrolyseschwefel und 4,83 (4,74) % Hydrolyse-Chlor analysiert. Demnach liegen die Reaktionsverhältnisse hier wie beim Adipinsäureanhydrid, jedoch ist die Isolierung des Reaktionsproduktes und damit eine genaue Analyse sehr erschwert.

Die Reaktion verläuft primär nach Gleichung (41). Eine Weiterreaktion des Primärproduktes analog Gleichung (39) ist auch hier anzunehmen.

e) Umsetzung von Korksäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure.

Korksäureanhydrid ist nur in polymerer Form stabil 45). Ein für Umsetzungen brauchbares Monomerprodukt lässt sich nicht erhalten. Bei der Umsetzung mit Chlorschwefelsäure war eine Reaktion nach



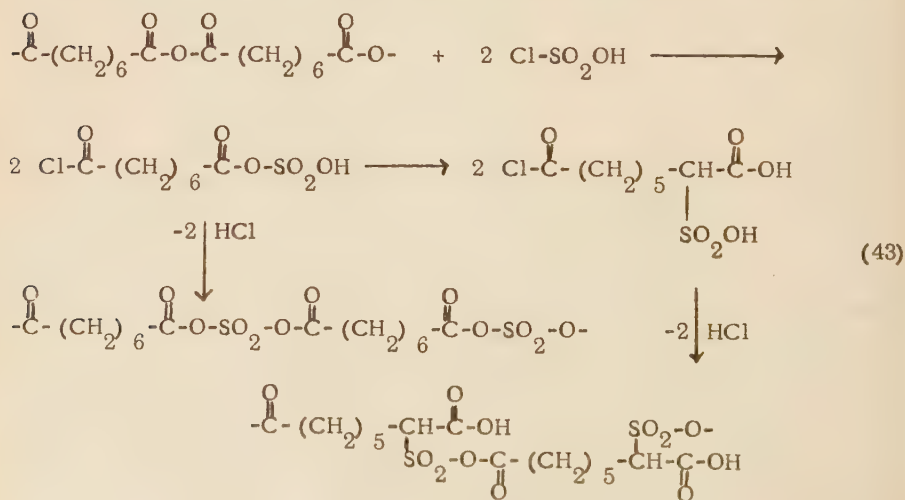
zu erwarten.

In der Standardapparatur (siehe Seite 9) wurden 10,0 g nach Versuch 31 dargestelltes polymeres Korksäureanhydrid in 20 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und auf -20°C gekühlt. Nun wurden 3,35 ml Chlorschwefelsäure, gelöst in 5 ml trockenem Methylenchlorid, langsam zugetropft (Versuch 32). Das Gemisch war leicht gelb und homogen. Es wurde langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Nach etwa 1 1/2 Stunden schied sich ein bräunliches Öl ab, während die überstehende Methylenchloridlösung leicht gelb blieb. Sie wurde abdekantiert. Bei Zugabe von etwas Wasser zu einer Probe dieser Lösung schied sich ein weisses Pulver aus, dessen Schmelzpunkt zu 140°C ermittelt wurde. (Korksäure theor. $F=142^{\circ}\text{C}$). Der ölige Rückstand wurde nun mehrmals mit Methylenchlorid ausgewaschen, bis aus dem Waschmethylchlorid bei Wasserzugabe keine Fällung mehr auftrat.

Die Analyse des verbleibenden unlöslichen Rückstandes ergab einen Aufschluss-Schwefelwert von 9,90 % S, einen Hydrolyse-Schwefelwert von 5,00 % S und einen Hydrolyse-Chlorwert von 3,69 % Cl. Der Rückstand wurde nun mit Äther behandelt, wobei sich der grösste Teil löste. Es wurde noch 2 mal mit Äther ausgezogen und der ätherunlösliche Teil, der zäh, dunkelbraun und stark mineral-sauer war, sich in Wasser löste, nach Hydrolyse keine Cl- und keine SO_4 -Fällung ergab, auf Gesamtschwefel analysiert. Die Analyse ergab:

Nach Aufschluss 10,95 % S. Bei dem ätherunlöslichen Teil handelt es sich also nur um Zersetzungs- bzw. Umlagerungsprodukte der primär nach Gleichung ent-standenen Säurechloride der Kork-Acylschwefelsäure.

Der in Äther mit leicht gelblicher Farbe lösliche Teil des Reaktionsrückstandes wurde am Vakuum vom Äther befreit. Er war fest, hellgelb, hygroskopisch und gab auch bei Feuchtigkeitsausschluss langsam stetig Chlorwasserstoff ab. Eine Analyse des noch etwas nach Äther riechenden Produktes ergab einen Aufschluss-Schwefelwert von 7,01 % S; einen Hydrolysewert von 4,20 % S und 3,80 % Cl. Der Kohlenstoffwert ergab sich zu 37,17 % C, der Wasserstoffwert zu 6,47 % H. Der Mineralsäuretitler (siehe Seite 61) wurde zu 3,55 ml n/10 Na-acetatlösung für 100 mg Substanz und der Gesamtsäuretitler zu 9,34 ml n/10 NaOH für 100 ml Substanz ermittelt. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich unter Chlorwasserstoffentwicklung Korksäure ab. Das polymere Korksäureanhydrid reagiert also nach Gleichung (42) primär zu dem Säurechlorid der Kork-Acyl-Schwefelsäure. Dieses lagert sich, wie die Analysen zeigen, zum Teil um, in das entsprechende Säurechlorid der Mono- α -Sulfokorksäure. Die Chlorwasserstoffentwicklung und der zu niedrige Chlorwert deuten auch hier auf eine intermolekulare Reaktion nach



f) Zusammenfassung:

Dicarbonsäureanhydride, die einen 5er-Ring bilden, reagieren, bedingt durch die grosse Stabilität dieser Ringe, nicht mit Chlorschwefelsäure.

Das gleiche darf von den hier nicht bearbeiteten cyclischen 6 Ring-Anhydriden angenommen werden. Dagegen reagiert, in Einklang damit, das einen energetisch ungünstigen 7 er-Ring bildende monomere Adipinsäureanhydrid exotherm mit Chlorschwefelsäure. Ebenso reagiert das polymere Adipinsäureanhydrid und die nur in polymerer Form umsetzbaren Pimelin- und Korksäureanhydride, die höher-gliederige Ringe bilden, gut mit Chlorschwefelsäure. Fluorschwefelsäure wurde in diese Reaktionen nicht eingesetzt, doch darf man auch hier eine analoge Reaktion annehmen, wurde doch bei den Umsetzungen der aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden sowohl mit Chlorschwefelsäure als auch mit Fluorschwefelsäure eine heftige Reaktion beobachtet, siehe Seite 23.

Die Reaktion geht auch hier nach der Grundgleichung, wobei jedoch nach Aufspaltung der Anhydridgruppierung die beiden Reaktionsprodukte, das Säurechlorid und die Acylschwefelsäure über eine $-\text{CH}_2-$ Kette verbunden bleiben. Dadurch ergeben sich primär bisher nicht bekannte 3 er Mischanhydride der Stammsäuren HCl , H_2SO_4 und $(\text{HOOC})_2 (\text{CH}_2)_x$. ($x = 4 - 6$). Diese Säurechloride der Acylschwefelsäuren sind hygroskopisch, leicht hydrolysierbar, wobei sie in ihre Stammsäuren zerfallen, lösen sich leicht in abs. Äther und sind sehr starke Säuren. Sie unterliegen analog den aliphatischen Acylschwefelsäuren der Umlagerung zu den entsprechenden α -Sulfodicarbonsäure-monosäurechloriden. Die Umlagerung erfolgt langsam. Bei Zimmertemperatur erfolgt analog Gleichung 2 und 3 ebenfalls teilweise Zersetzung.

Analog der Bildung von Dibenzoylschwefelsäure (Gleichung (31) aus Benzoylchlorid und Benzoylschwefelsäure muss hier, wie die Chlorwasserstoffentwicklung und der zu niedrige Chlorgehalt zeigen, eine intermolekulare Reaktion nach Gleichung (39) angenommen werden. Bei Temperaturen unterhalb -20°C lässt sich diese Weiterreaktion wie die Zersetzung bzw. Umlagerung überhaupt weitgehend verhindern.

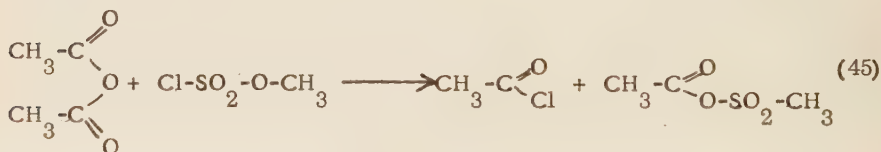
10. Reaktionen von Chlorschwefelsäurederivaten mit Essigsäureanhydrid.

a) Umsetzung von Chlorschwefelsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid.

Der in Versuch 33 nach der Gleichung

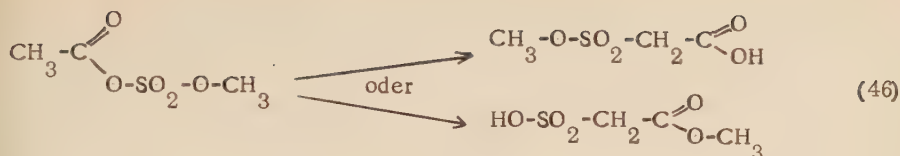


hergestellte Chlorschwefelsäuremethylester 37) wurde in der Apparatur nach Seite 17 bei -20°C mit Essigsäureanhydrid im molaren Verhältnis 1 : 3 versetzt (Versuch 34). Am HV von 10^{-2} mmHg zeigte dieses Reaktionsgemisch erst bei Zimmertemperatur ein geringes Aufschäumen. Nach Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 40 bis 50°C für 8 Stunden bei Normaldruck, wobei jeweils nach einer Stunde auf $0-10^\circ\text{C}$ herabgekühlt und bei 10^{-2} mmHg kurz destilliert wurde, war der Rückstand chloridfrei. Das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde in der Mikrokolonne (siehe Seite 10) fraktioniert. Es zeigte sich, dass auch bei dieser Reaktion Acetylchlorid entsteht, das in einer Menge von 7,5 g rein erhalten wurde. Das entspricht 95 % der theor. Menge nach folgender Gleichung:



Die Reaktion verläuft also nahezu quantitativ nach Gleichung (43), wobei primär Acetylchlorid und Acetylschwefelsäuremethylester gebildet wird.

Der zähflüssige, dunkelrote Rückstand wurde mehrmals mit getrocknetem Ligroin ausgeschüttelt, um das bei der Reaktion im Überschuss angewandte Essigsäureanhydrid zu extrahieren. Danach löste man ihn in Aceton und versuchte, durch Behandlung mit Aktivkohle, ihn aufzuhellen bzw. von Zersetzungsprodukten zu befreien. Die nunmehr durchgeführte Analyse zeigte, dass der Rückstand keine SO_4 -Fällung nach Hydrolyse mehr ergab. Auch nach 8 stündigem Rückflusskochen mit BaCl_2 in salzsaurer Lösung wurde nur sehr wenig BaSO_4 erhalten. Es ist anzunehmen, dass der sich primär gebildete Ester analog der reinen Acetylschwefelsäure sich völlig umgelagert

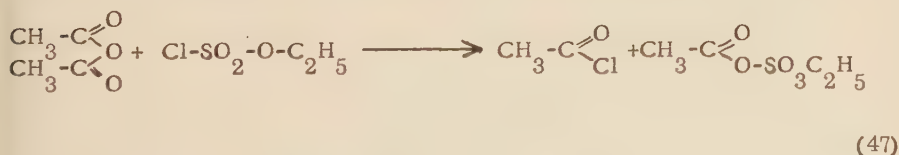


bzw. zersetzt hat (G. A. ELLIOTT 14)).

Rechnet man den nach Aufschluss gefundenen S-Wert als Sulfoessigsäuremethylester, so ergibt sich eine Zusammensetzung des chlorfreien Rückstandes zu 86,2 % aus Sulfoessigsäuremethylester. Auch hier konnte das im Überschuss angewandte Essigsäureanhydrid nicht vollständig entfernt werden. Nach einer Mineralsäuretitration liegen 80,5 % Sulfoessigsäuremethylester vor. Die Differenz zu der bei der S-Bestimmung gefundenen Menge kann von der nicht quantitativen Erfassung der 2. Stufe der Sulfosäuren herrühren. Durch eine Veresterung der Chlorschwefelsäure wird ihre Reaktionsbereitschaft stark herabgesetzt, da - wie gezeigt werden konnte - die reine Chlorschwefelsäure bereits bei -65°C mit Essigsäureanhydrid reagiert, während der Methylester erst bei Zimmertemperatur eine geringe und bei 50°C eine zügige Umsetzung zeigt. Dann führt aber auch hier die Umsetzung nahezu quantitativ zu Acetylchlorid und primär zu Acetylchwefelsäuremethylester, der sich durch die bei der Reaktion notwendigen hohen Temperatur nach Gleichung (46) umlagert bzw. zersetzt 14).

b) Umsetzung von Chlorschwefelsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid.

Die gleiche Reaktion wie beim Methylester wurde für den Chlorschwefelsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid erwartet:



Die Umsetzung des nach Versuch 35 hergestellten Chlorschwefelsäureäthylesters 37) mit Essigsäureanhydrid wurde genauso wie die des Chlorschwefelsäuremethylesters ausgeführt. (Versuch 36) Auch hier wurde durch eine Bestimmung des Acetylchlorids in einer Menge von 7,88 g gefunden, dass die Reaktion quantitativ nach Gleichung (47) verläuft. Dabei ist anzunehmen, dass auch hier primär der Äthylester der Acetylchwefelsäure entsteht, der sich dann durch die bei der Reaktion notwendige hohe Temperatur zu dem Halbesther der Sulfoessigsäure umlagert bzw. zersetzt 14).

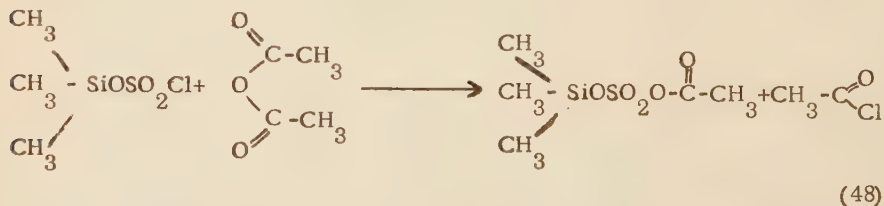
Eine S-Bestimmung des Rückstandes nach Aufschluss ergab eine Zusammensetzung des Rückstandes aus 84 % Sulfoessigsäureäthylester und 16 % Essigsäureanhydrid. Nach der Mineralsäuretitration liegen 77 % Sulfoessigsäureäthylester vor. Der Grund dieser Differenz scheint auch hier in der nicht quantitativen Erfassung der 2. Stufe der Sulfosäuren zu liegen.

Nach den Versuchen 34 und 36 ist zu sagen, dass Chlorschwefelsäurederivate in Form der Ester der Chlorschwefelsäure sich in die Reaktion nach (9) einsetzen lassen, wobei auch hier quantitativ das entsprechende Acylchlorid und primär der Ester der Acylschwefelsäure entsteht. Die Reaktion verläuft jedoch hier erst bei wesentlich höheren Temperaturen, weshalb sich die gebildeten Acylschwefelsäureester in die Halbesten der Sulfosäuren umlagern. Die nicht hydrolysierbare Sulfogruppe und der durch Titration bestimmte Mineralsäurewert sprechen dafür. Die S-Werte nach Aufschluss wurden als Sulfoessigester gerechnet, wobei sich jeweils 80% ige Lösungen derselben in Essigsäureanhydrid ergaben.

c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure-Trimethylsilylester mit Essigsäureanhydrid.

Die Reaktionsfähigkeit des von M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR 38) vor kurzem aufgefundenen Chlorschwefelsäure-Trimethylsilylesters liegt, wie verschiedene Arbeiten zeigen (M. SCHMIDT, G. TALSKY 39) zwischen der reinen Chlorschwefelsäure und der des Chlorschwefelsäure-Alkylesters. Bei den vorhergehenden Versuchen 4 und 34; 36 reagierte Chlorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid bereits bei -65° miteinander während der Methyl- und Äthylester der Chlorschwefelsäure erst bei 50 - 60°C mit Essigsäureanhydrid reagierten.

Es sollte nun gezeigt werden, ob sich bei der nachfolgenden Reaktion der Chlorschwefelsäure-Trimethylsilylester in der oben erwähnten Weise einordnen lässt. Dabei müsste nach den bisher gewonnenen Erfahrungen eine Umsetzung nach folgender Gleichung zu erwarten sein:



In der sorgfältig getrockneten Standardapparatur wurden 0,1 Mol frisch hergestellter Chlorschwefelsäure-Trimethylsilylester auf -40°C gekühlt und unter Rühren 0,2 Mol Essigsäureanhydrid zügig zugetropft Versuch 37. Beim anschliessenden Anlegen von Vakuum (10⁻² mmHg) wurde bereits ein sehr geringes Abdestillieren

beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde nun langsam auf Zimmertemperatur gebracht und dabei wurde das Abdestillieren rasch stärker. Das Gemisch blieb farblos. Um das Produkt chloridfrei zu bekommen, wurde die Temperatur schließlich auf 45°C gebracht. Nach insgesamt 4 Stunden Destillationsdauer war der nunmehr leicht gelbliche rote Reaktionsrückstand chloridfrei. Die in den Kältefallen kondensierte Acetylchloridmenge betrug nach Fraktionierung 7,65 g entsprechend 98,2 % der theoretisch möglichen Menge.

Eine Analyse ergab:

Schwefelwert nach Aufschluss: 13,92 % S - 14,20 % S

Schwefelwert nach Hydrolyse: 2,52 % S - 2,56 % S

Eine Si-Bestimmung ergab: 10,00 % Si

% C: 19,96 % H: 4,15

Nach erneuter Behandlung des Reaktionsproduktes bei 10^{-2} mmHg und 56 - 60°C wurde der Rückstand rotbraun und ergab nach Hydrolyse keine Sulfatfällung mehr. Der Aufschlusschwefelwert ergab sich zu 15,15 % S, der Si-Wert zu 11,3 % Si, der H-Wert zu 5,54 % und der C-Wert zu 23,05 %.

Die erhaltene Menge an Acetylchlorid zeigen auch hier einen quantitativen Umsatz nach Gleichung (48). Das erhaltene Primärprodukt lagert sich um bzw. zersetzt sich analog früher 14).

d) Umsetzung von Dimethylchloridsilylschwefelsäurechlorid mit Essigsäureanhydrid

Bei dieser Reaktion war von Interesse, wie die Umsetzung bei Ersatz einer Methylgruppe durch Cl beeinflusst wird.

In der Standardapparatur wurden 0,1 Mol frisch destilliertes Dimethylchlorid-silylschwefelsäurechlorid 38) mit 0,3 Mol Essigsäureanhydrid bei -30°C zur Reaktion gebracht (Versuch 38). Das Reaktionsgemisch wurde nun 5 Stunden bei 9 mmHg und -10°C und 5 Stunden bei 3 mmHg und 20°C der Destillation unterworfen. Der zuerst kristalline Reaktionsrückstand wurde dabei flüssig und leicht gelb. Er war chloridfrei, löste sich nach kurzer Zeit unter Zersetzung in Wasser, in Eisessig löste er sich langsam und in Tetrachlorkohlenstoff war er unlöslich. Die Analyse ergab:

Schwefelwert nach Aufschluss:

% S: 11,12

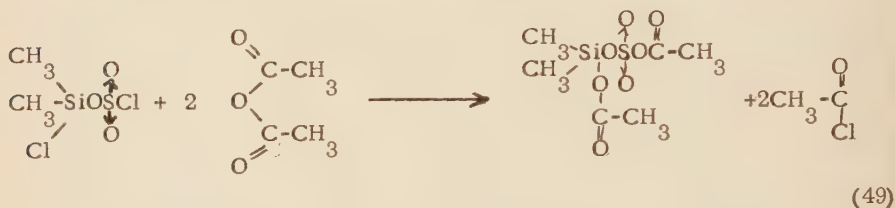
Schwefelwert nach Hydrolyse:

% S: 1,55

Der Siliziumwert ergab sich zu 9,79 % Si, eine C-H-Bestimmung ergab 22,44 % und 4,03 % H. Der Mineralsäuretitler war 5,34 ml n/10 Na-acetat, der Gesamt-säuretitler 10,88 ml n/10 NaOH.

Das in den Kältefallen kondensierte Destillat ergab nach sorgfältiger Fraktionierung 15,8 g Acetylchlorid, das entspricht 98,2 % der theoretischen Menge bezogen auf das Gesamtchlor des eingesetzten Silylesters.

Den Reaktionsverlauf darf man sich also folgendermassen vorstellen:



Sowohl das Chloratom am Schwefel als auch das Chloratom am Si ist also reaktiv gegenüber dem Essigsäureanhydrid, wobei nach Gleichung (49) 2 Mol Acetylchlorid gebildet werden. Die Reaktion geht exotherm in nahezu quantitativer Ausbeute vor sich. Das gebildete Primärprodukt lagert sich um bzw. zersetzt sich analog früherer Beispiele 14). Die Reaktion beginnt sehr langsam bei -40 bis -30°C und verläuft zügig bei Zimmertemperatur unter Vakuumdestillation.

Ein chlorfreier Rückstand und gleichzeitig eine nahezu quantitative Ausbeute an Säurehalogenid nach Gleichung (49) wurde durch Vakuumdestillation bei 45°C erreicht. Das nach Gleichung (49) entstehende Acylschwefelsäurederivat lagert sich um bzw. zersetzt sich analog den freien Acylschwefelsäuren. 14)

Die Reaktionsfreudigkeit des Chlorschwefelsäure-Trimethylsilylesters liegt bei der Reaktion mit Essigsäureanhydrid näher der freien Chlorschwefelsäure als den Chlorschwefelsäurealkylestern. Hier ergibt sich eine Übereinstimmung mit der Arbeit von M. SCHMIDT und G. TALSKY 39).

e) Zusammenfassung:

Über die Umsetzungen von Chlorschwefelsäurederivaten lässt sich zusammenfassend sagen:

Während die Reaktionsbereitschaft der Alkylester durch den Einfluss der Alkylgruppen stark herabgesetzt wird, ist die Reaktionsbereitschaft der oben eingesetzten Silylester nicht viel schwächer als bei der freien Chlorschwefelsäure.

Die erhaltenen Resultate lassen die Aufstellung folgender Reihe über die Reaktions-

freudigkeit gegenüber Essigsäureanhydrid zu.



Die Reaktivität des am Schwefel gebundenen Halogens hängt von dieser Bindung und damit in der Hauptsache von den noch am Schwefel gebundenen oder benachbarten Partnern ab.

Das Halogen zeigt ein starkes Bestreben dem Schwefel ein Elektron zu entreissen und als Ion abzusozialisieren. Dieses Bestreben wird nun durch die von den anderen Bindungspartnern ausgehenden induktiven und mesomeren Effekte beeinflusst.

Die Alkylgruppen induzieren eine (σ^-) Ladung am Sauerstoff, damit eine (σ^+) am Schwefel, so dass die Chlorschwefelbindung verstärkt wird und partiellen Doppelbindungscharakter annimmt.

Die Trimethylsilylgruppe wirkt auf den Schwefel negativierend, erleichtert die Ablösung des Halogens und erhöht damit die Reaktionsbereitschaft.

11. Reaktionen von Chlorschwefelsäure mit substituierten Carbonsäureanhydriden.

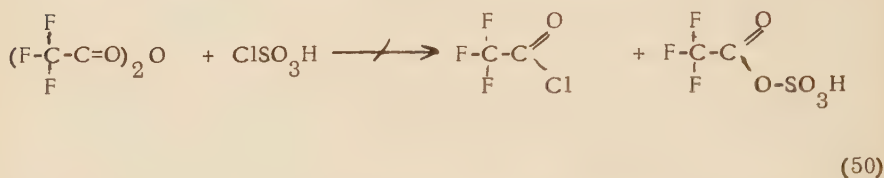
a) Umsetzung von Trifluoressigsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure.

Wie sich in den bisherigen Versuchen zeigte, lässt sich die Umlagerung der primär entstehenden Acylschwefelsäuren nur bei tiefen Temperaturen verhindern bzw. verlangsamen. Eine Ausnahme bildete die Benzoylschwefelsäure, die durch Kemmesomerie eine Stabilisierung erfuhr. Es wurde nunmehr versucht, einen Anhydridpartner in die Reaktion einzusetzen, bei dem eine Umlagerung von vornherein unmöglich war. Als derartiges Carbonsäureanhydrid bot sich Trifluoressigsäureanhydrid an. Hier verbot sich eine Umlagerung, da bereits alle dafür in Frage kommenden α -Stellungen durch Fluor besetzt sind.

In Versuch 31 wurden 0,2 Mol (42 g) frisch destilliertes Trifluoressigsäureanhydrid in der Standardapparatur vorgelegt, auf -20°C gekühlt und unter ständigem Rühren 0,1 Mol (11,6 g) Chlorschwefelsäure zügig zugetropft. Die Partner mischen sich. Es trat keinerlei Reaktion auf. Das Gemisch wurde langsam auf Zimmertemperatur gebracht und schliesslich 4 Stunden am Rückfluss gekocht. In den vorgeschalteten Kältefallen (-180°C) wurden nur 2-3 Tropfen Destillat erhalten, das sich bei Zimmertemperatur rasch verflüchtigte. Bei der Destillation des Kolben-

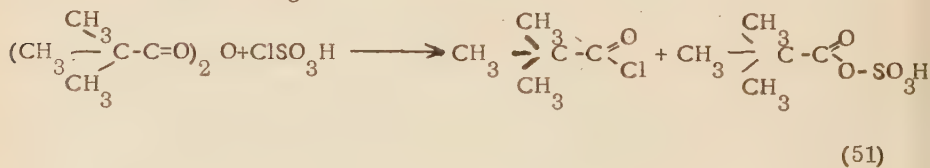
rückstandes konnte nahezu das gesamte Trifluoressigsäureanhydrid unverändert zurückerhalten werden.

Eine Reaktion war also nicht eingetreten. Die Substitution des Essigsäureanhydrides durch Fluor zum Trifluoressigsäureanhydrid bewirkt durch den vom Fluor hervorgerufenen Elektronenzug einen derart starken Feldeffekt, dass sich der nukleophile Charakter der Anhydridgruppierung gegenüber der Chlorschwefelsäure verliert und somit eine Reaktion nach Gleichung ausbleibt:



b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Trimethylelessigsäureanhydrid in Methylenchlorid.

Da bei einer Substitution der Wasserstoffatome an den α -Kohlenstoffatomen des Essigsäureanhydrides durch Fluor infolge des dadurch entstehenden Feldeffektes bereits eine Reaktion mit Chlorschwefelsäure verhindert wird, wurde nunmehr Trimethylelessigsäureanhydrid eingesetzt. In dem Pivalinsäureanhydrid sind die H-Atome am α -C-Atom durch die elektronendrückenden CH_3 -Gruppen ersetzt, es tritt also hier ein bereits geringer + Feldeffekt auf, der den nukleophilen Charakter des Anhydrides stärken sollte. Eine Reaktion mit Chlorschwefelsäure war somit hier nach Gleichung



zu erwarten. Dagegen sollte eine Umlagerung der primär entstehenden Acylschwefelsäure erschwert sein, da die α -Stellungen bereits besetzt sind und nach den bisherigen Erfahrungen die Umlagerung stets in die α -Stellung zur α -Sulfo-carbonsäure erfolgte.

In der Apparatur nach Seite 17 wurden 17,1 g nach Versuch 40 dargestelltes Pivalinsäureanhydrid (47) mit 5,5 ml Chlorschwefelsäure bei -20°C in Methylenchlorid umgesetzt (Versuch 41). Das Reaktionsgemisch blieb farblos. Beim vorsichtigen Anlegen von Vakuum trat seifenlaugeartiges starkes Schäumen auf. Das Reaktionsgemisch blieb auch nach mehrstündigem Destillieren bei 10^{-2}mmHg

und Zimmertemperatur farblos, schäumte während der ganzen Destillationsdauer seifenlaugeartig, war nunmehr honigartig zäh, chloridfrei, in Wasser und Essigsäure leicht löslich, stark Mineralsäure, in abs. Äther unlöslich und gab nach Hydrolyse einen starken SO_4 -Niederschlag mit BaCl_2 in HCl -saurer Lösung. Die Analyse ergab einen Aufschluss-Schwefelwert von 15,65 % S, einen Hydrolyse-Schwefelwert von 7,48; 7,56 % S. Der Mineralsäuretitel ergab sich zu 4,87 ml n/10 Na-acetat pro 100 mg Einwaage und der Gesamtsäuretitel zu 9,73 ml n/10 NaOH pro 100 ml Einwaage. Interessant ist die Beobachtung, dass die wässrige Lösung im sauren farblos, im basischen Bereich gelb ist.

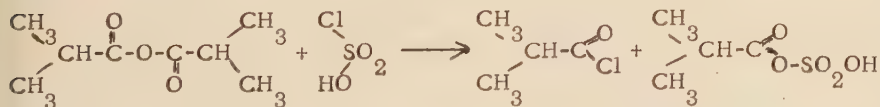
Nachdem der Reaktionsrückstand erneut 10 Stunden bei 10^{-2} mmHg und $40-45^\circ\text{C}$ behandelt worden war, wurde er abermals auf Gesamt- und Hydrolyseschwefel untersucht. Der Aufschlusschwefelwert war nun 20,97 % S, der Hydrolysewert 4,43 % S. Der nunmehr leicht gelbe Reaktionsrückstand wurde nochmals 8 Stunden bei 10^{-2} mmHg und 80°C behandelt. Nach Hydrolyse ergab sich nunmehr kein SO_4 mehr. Der Aufschluss-Schwefelwert betrug 21,56 % S.

Das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde sorgfältig fraktioniert. Nach einem Vorlauf von Methylenchlorid wurden bei 98 bis 108°D , 8,3 g Pivalinoylchlorid erhalten, das durch Kp und IR-Spektrum (Abb. 5) identifiziert wurde. (Kp.: nach Lit. $102 - 106^\circ\text{C}$) 40) das entspricht 84,4 % der theor. möglichen Menge.

Die Reaktion läuft exotherm nach Gleichung (51) ab, wobei Pivalinoylchlorid und primär Pivalinoylschwefelsäure gebildet wird, die zwar wie aus den Untersuchungen hervorgeht, beständiger als die normalen aliphatischen niederen Acylschwefelsäuren ist, sich jedoch bei den obigen Bedingungen schon bei Zimmertemperatur teilweise und bei 80°C nach einigen Stunden vollkommen zersetzte, obwohl eine Umlagerung der Schwefelsäuregruppe kaum angenommen werden kann.

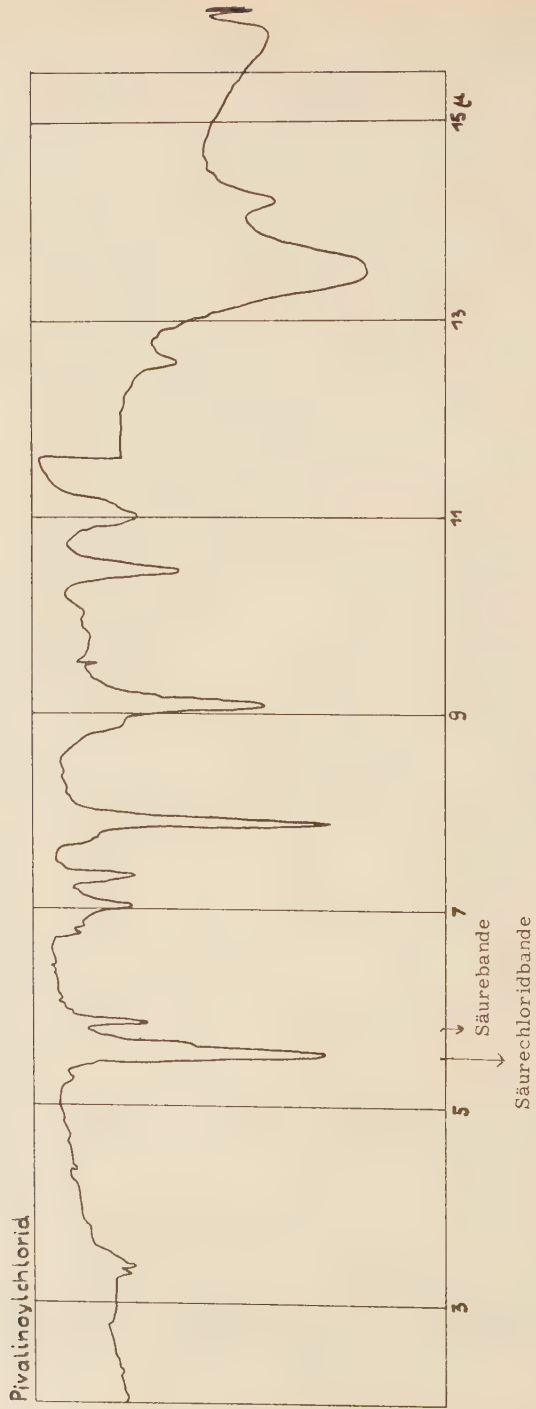
c) Umsetzung von Isobuttersäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure.

Bei der Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Isobuttersäureanhydrid war eine Reaktion nach



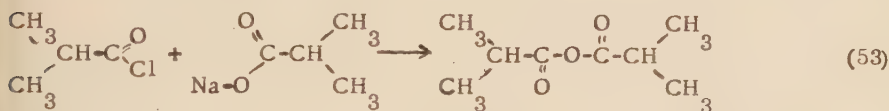
(52)

zu erwarten. Durch den Einfluss der Methylgruppen am α -C-Atom, die einen Elektronendruck, also einen induktiven Effekt, auf die Anhydridgruppierung aus-



üben, sollte die Reaktion begünstigt werden. Von Interesse war weiter, ob durch die beiden CH_3 -Gruppen am C- γ -Atom ein sterischer Effekt auftritt, der einer Umlagerung der primär nach Gleichung (52) entstehenden Isobutyrylschwefelsäure entgegenwirken könnte, wodurch die Acylschwefelsäure eine Stabilisierung erfahren würde. Eine Reaktion nach Gleichung (G. A. ELLIOTT 14) analog der Bildung von Methionsäure ist hier nicht zu erwarten, da sich nur mehr ein H-Atom in β -Stellung befindet. Derartige Nebenreaktionen sollten hier wegfallen.

Nach J. B. CONN; G. B. KISTIAKOWSKY; R. M. ROBERTS und E. A. SMITH 41) lässt sich Isobuttersäureanhydrid durch Umsetzen von Isobuttersäurechlorid mit Na-isobutyrat darstellen nach



Isobuttersäurechlorid wurde nach H. C. BROWN 42) aus Isobuttersäure und Benzoylchlorid dargestellt (Versuch 42).

Das Na-Salz der Isobuttersäure wurde, um jegliche Wasserbildung auszuschliessen, aus Isobuttersäure und der stöchiometrischen Menge an metallischem Natrium dargestellt (Versuch 43). Die Reaktion läuft nicht allzu stürmisch unter Wasserstoffentwicklung ab.

In der trockenen Apparatur nach Seite 9 wurden 2,8 g (0,017 Mol) nach Versuch 44 dargestelltes Isobuttersäureanhydrid auf -20°C gekühlt und unter ständigem Rühren 1 ml 0,015 Mol Chlorschwefelsäure innerhalb 2 Minuten zugetropft (Versuch 45).

Darauf wurde 2 Stunden bei -20°C gerührt. Nach 1,5 Stunden schieden sich weisse Kristalle ab. Nun wurde Vakuum von 0,5 mmHg angelegt und die Temperatur langsam auf 0°C erhöht, dabei verschwanden die Kristalle. Nach 3 stündiger Destillation bei 0,5 mmHg und 0°C wurden nach Fraktionierung des in den Kältefallen erhaltenen Destillates 1,62 g entsprechend der theor. möglichen Menge von 87,5 % an Isobutyrylchlorid erhalten.

Kp: Isobutyrylchlorid: erhalten $91 - 92^\circ\text{C}$; lt. Lit. 93°C 42).

Von dem erhaltenen Isobutyrylchlorid wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen und dieses verglichen mit dem Infrarotspektrum des Isobutyrylchlorids dargestellt nach H. C. BROWN 42) aus Versuch 42. (siehe Abb. 6, Seite 59).

Der Vergleich ergibt eine Übereinstimmung der charakteristischen Säurechlorid- und CH_2 -Banden bei $5,53\mu$ und $3,37\mu$. Während das nach H. C. BROWN 42) dar-

gestellte Isobutyrylchlorid trotz sorgfältiger Fraktionierung noch eine starke Karboxylbande (5, 87) ergab, zeigt das unter gleichen Bedingungen aufgenommene I-R-Spektrum des nach Gleichung (52) dargestellten Isobutyrylchlorids nur eine sehr schwache Karboxylbande, die durch geringe Hydrolyse des Säurechlorids durch Luftfeuchtigkeit entstanden sein dürfte.

Es ergibt sich daraus hier (vergleiche Seite 13), dass durch Umsetzung von Monocarbonsäureanhydriden mit Chlorschwefelsäure sich schon nach einmaliger Fraktionierung sehr reine Säurechloride darstellen lassen.

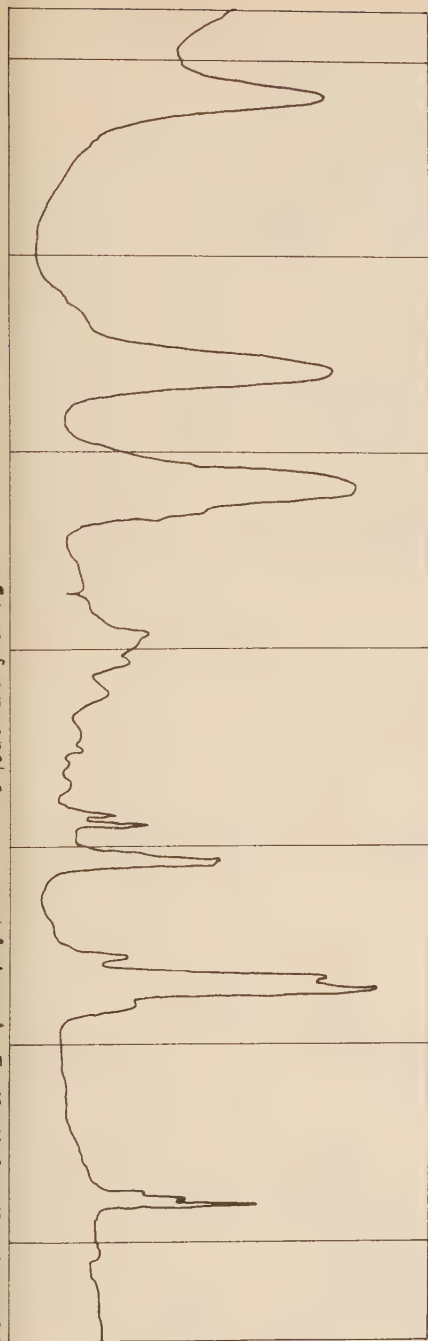
Der bei 0°C farblose, bei -20°C jedoch feste Reaktionsrückstand war chloridfrei, hatte einen Schwefelwert nach Aufschluss 11,6 % S, nach Hydrolyse 10,0 % S. An feuchter Luft hydrolysiert der Reaktionsrückstand sofort und zerfließt.

Nach erneuter 10 stündiger Vakuumdestillation bei 10^{-2} mmHg und 20°C ergaben sich ein Aufschlusschwefelwert von 12,37 % S, ein Hydrolyseschwefelwert von 7,47 % S. Durch weitere Vakuumdestillation lässt sich der Reaktionsrückstand noch etwas konzentrieren. Eine den früheren Beispielen entsprechende Umlagerung bzw. Zersetzung nach G.A. ELLIOTT 14) wurde hier ebenfalls beobachtet. Sie erfolgt hier durch den Einfluss der beiden Methylgruppen in α -Stellung langsamer als bei den aliphatischen Carbonsäureanhydriden deren α -Stellungen mit Wasserstoff besetzt sind.

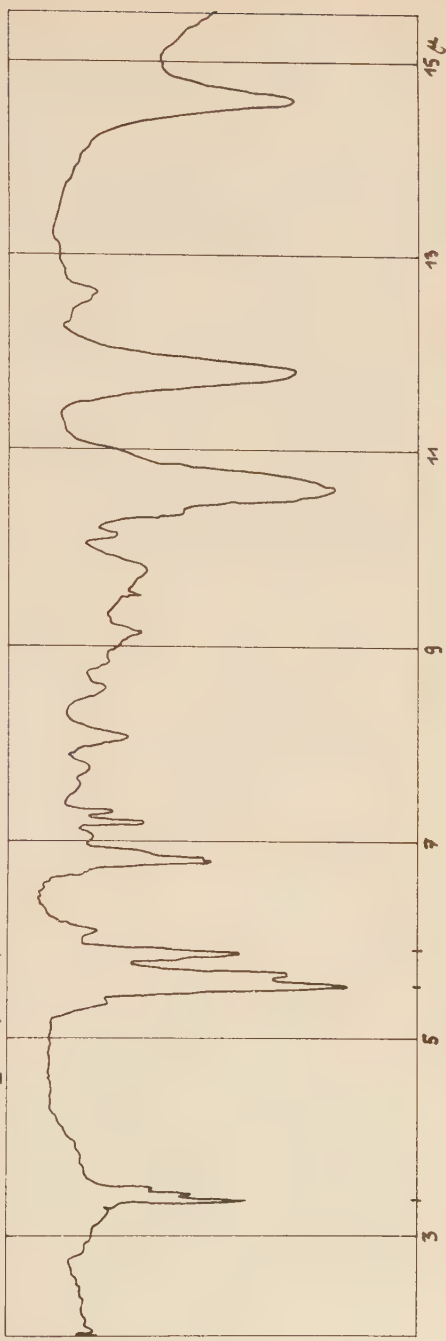
12. Allgemeines zur Darstellung von Carbonsäurehalogeniden

Die sehr reaktiven Carbonsäurehaloide werden in der präparativen Chemie häufig angewandt. Es gibt für sie eine Zahl von Darstellungsweisen, die in vielen Patentschriften und Veröffentlichungen dokumentiert sind. Man kennt bisher die Umsetzungen von Phosphorchloriden, Phosphoroxychlorid, Benzoylchlorid und Thionylchlorid mit den jeweiligen Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden. Dazu gibt es für einzelne Carbonsäurechloride noch Spezialverfahren wie etwa die Umsetzung von Keten mit Chlor bei höheren Temperaturen, 30) Phosgen mit Essigsäure über Aktivkohle 54) oder über Metallhalogeniden 56) in der Dampfphase; CO und CH_3Cl bei hohem Druck und Temperatur; 55) usw.

Bei diesen Verfahren sind aber entweder die Ausbeuten unbefriedigend oder sie erfordern zu ihrer Durchführung hohe Temperaturen bzw. Drucke und Katalysatoren, oder aber die Produkte fallen verunreinigt mit anderen Stoffen an. So ist z.B. beim Thionylchloridverfahren zur Darstellung von niederen Carbonsäurechloriden eine Trennung der Haloide vom überschüssigen Thionylchlorid wegen der ähnlichen Siedepunkte sehr erschwert. (Kp: Thionylchlorid: 79°C, Kp: Propionyl-



Isobuttersäurechlorid II (Nach H.C. BROWN dargestellt)



chlorid 80°C). Ausserdem muss bei der Umsetzung mehrere Stunden erhitzt werden und Vorsorge getroffen werden, dass bei der starken HCl und SO₂-Entwicklung keine zu grossen Substanzverluste auftreten.

Gegenüber dem angeführten Verfahren besitzen die in der vorliegenden Arbeit aufgefundenen Darstellungsweisen für Carbonsäurehaloide manche Vorteile. So kann unter geringem apparativen Aufwand, ohne Wärmezufuhr, ohne Druck und Katalysatoren, bei geringen Carbonsäureanhydridüberschuss in quantitativer Umsetzung, bereits nach einmaliger Destillation ein sehr reines Säurehaloid erhalten werden. Die Einfachheit der Methode bietet sich besonders fürs Laboratorium an.

Für die Darstellung der schwerer zugänglichen Carbonsäurefluoride kennt man bisher Verfahren, die meist von den entsprechenden Säurechloriden ausgehen die mit AgF; ZnF₂ 57) bzw. KF und HF 58) umgesetzt werden. Dazu gibt es auch hier spezielle Verfahren wie etwa Keten mit HF 30); Na-Benzolat mit K-Fluorsulfat und Ameisensäure mit Benzoylfluorid 27); usw. Auch hier haben die sich aus der vorliegenden Arbeit ergebenden Darstellungsarten manche Vorteile. Sie führen in gleich einfacher Weise wie bei den Carbonsäurechloriddarstellungen angegeben zu sehr reinen Carbonsäurefluoriden mit hohen Ausbeuten.

C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. ALLGEMEINES

Die in dieser Arbeit vorkommenden Schwefelbestimmungen wurden gravimetrisch nach G. Om MÜLLER 48) durchgeführt. Nicht hydrolysierbare S-Verbindungen wurden vorher dem Schnellaufschlussverfahren nach B. WURTZSCHMITT 43) unterzogen.

Chlorbestimmungen wurden gravimetrisch als AgCl durchgeführt. (G. O. MÜLLER 49)) Die Gesamtsäure wurde durch Titration mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt. Eine Bestimmung der Mineralsäurestarken Säuren wird unter Mineralsäurebestimmungen geführt und wird wie folgt ausgeführt:

Eine Probe wird in 30 ml Eisessig gelöst, mit 4-5 Tropfen Indikatorlösung (Kristallviolett, 0,5 %ig in Eisessig) versetzt und nun bei Neonlicht langsam von gelb (mineralsauer) über grün, blau nach violett (essigsauer) mit einer hergestellten Na-acetat-Lösung in Eisessig (20 ml Na-acetat pro 1 ccm) titriert.

Durch Kombination der Gesamt- und Mineralsäuretitration lässt sich bei reinen Mischungen von starken einbasigen Acylschwefelsäuren mit Karbonsäureanhydriden eine genaue Analyse erzielen. Bei Gemischen, in denen auch bereits umgelagerte α -Sulfokarbonsäure anwesend ist, wird auch ein Hydrolyseschwefelwert und ein S-Wert nach WURTZSCHMITT benutzt, um eine genaue Analyse zu erhalten. Auch die α -Sulfokarbonsäuren sind stark sauer und lassen sich auf obige Weise bestimmen. Jedoch stets wird von der zweibasigen Sulfocarbonsäure auch die zweite Stufe teilweise miterfasst, so dass hier nur eine grobe Analyse auf Grund des Mineralsäuretiters und Gesamtsäuretiters zu erhalten ist.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen wurden mikroanalytisch durch Verbrennungsanalysen ausgeführt.

Die Schwefelbestimmung nach Hydrolyse wurde bei Versuchen bei denen die Temperatur unterhalb -20°C gehalten wurde, wie folgt ausgeführt: In einem Wägegöläschen wurden 1 bis 2 ml destilliertes Wasser genau abgewogen. Mit einer vorgekühlten Spatel wurde eine Probe (100 bis 200 mg) des unter -30°C gehaltenen Produktes rasch in das Wasser gebracht und das geschlossene Wägegöläschen zurückgewogen. Die oben beschriebene Einwiegemethode ist notwendig, da beim normalen Einwiegen einer Produktprobe teilweise die Umlagerung der Acylschwefelsäure zur α -Sulfokarbonsäure vor sich geht und damit falsche Analysenwerte erhalten werden.

Die Siliziumbestimmung wurde nach H. LUX 50) durchgeführt nachdem die Substanz nach B. WURZSCHMITT 43) aufgeschlossen worden war.

II. AUSFÜHRUNG

1. Reaktion von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure

Versuch 1:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Eisessig bei tiefen Temperaturen ohne Verdünnungsmittel.

Durchführung: In einem von einem Kühlbad von -20°C gekühlten 50 ml Kolben mit Tropftrichter, Magnetrührer und Ableitungsrohr wurden 3,33 ml (0,05 Mol) Chlorschwefelsäure vorgelegt und auf -20°C gebracht. Unter Rühren wurden 3,43 ml (0,06 Mol) Eisessig zügig zugetropft. Der Reaktionskolben war durch das Ableitungsrohr über eine Kühlfalle von -20°C und 3 Kühlfallen von -180°C mit einer Ölpumpe und einer Quecksilberdiffusionspumpe verbunden und gegen Luftfeuchtigkeit mit CaCl_2 geschützt. Nach Beendigung der Zugabe des Eisessigs wurde die Apparatur langsam auf 10^{-2} mmHg Unterdruck gebracht. Die bei der Reaktion entstehende HCl wurde in den Kältefallen kondensiert. Die Kolbentemperatur wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und nach 6 Stunden HV-Destillation wurde der schwach gelbliche, zähflüssige Rückstand untersucht. In den Fallen war nur HCl mit Spuren von Eisessig kondensiert.

Analyse des Rückstandes:

Sulfatbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	200,0	172,4
Auswaage als BaSO_4 in mg:	252,0	216,6
% S:	17,3	17,3

(gerechnet als Acetylschwefelsäure 75,8 %)

Sulfatbestimmung nach WURTZSCHMITT-Aufschluss:

Einwaage in mg:	263,2
Auswaage als BaSO_4 in mg:	329,2
% S:	17,2

(gerechnet als Acetylschwefelsäure nach dem Cl-Wert korrr. 46,8 %)

Chloridbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	179,3
Auswaage als	
AgCl in mg:	52,2
% Cl:	7,20

Ergebnis: Durch die niedrige Temperatur wurde eine Färbung des Rückstandes weitgehend vermieden. Eine Umlagerung der Acetylschwefelsäure zu Sulfoessigsäure war nicht eingetreten, da der Hydrolyse-Schwefelwert und der Aufschluss-Schwefelwert gleich waren. Der Chloridgehalt ist auf eine unvollständige Umsetzung der Chlorschwefelsäure zurückzuführen. Demnach waren noch 23,65 % Chlorschwefelsäure im Rückstand.

Versuch 2:

Zweck: Analogieversuch bei geänderten Einsatzverhältnissen (Essigsäureüberschuss), um den Chlorschwefelsäureumsatz zu erhöhen.

Durchführung: In der gleichen Apparatur wie bei Versuch 8 und unter gleichen Versuchsbedingungen wurden 0,12 Mol Eisessig (6,86 ml) mit 0,05 Chlorschwefelsäure (3,3 ml) umgesetzt.

Analyse des Rückstandes:

Sulfatbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	293,7	194,0
Auswaage als	345,5	229,7
BaSO ₄ in mg:		
% S:	16,17	16,28

(gerechnet als Acetylschwefelsäure nach dem Cl-Wert kor. 56,7 %)

Sulfatbestimmung nach WURTZSCHMITT-Aufschluss:

Einwaage in mg:	254,0
Auswaage als	
BaSO ₄ in mg:	309,9
% S:	16,78

Chloridbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	238,7
Auswaage als AgCl in mg:	35,0
% Cl	3,62

Ergebnis: Auch bei diesem Versuch entstanden nur geringe Mengen an umgelagertem Produkt. Der Chlorgehalt ging um die Hälfte zurück. Die nunmehr im Überschuss angewandte Essigsäure war nicht vollständig zu entfernen. Die Essigsäure bereitete durch ihren hohen Schmelzpunkt Schwierigkeiten bei der Reaktion und Destillation.

2. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit symmetrischen, aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden.

a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid

Versuch 3:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid bei -5°C ohne Verdünnungsmittel.

Durchführung: In der gleichen Apparatur wie in Versuch 13, die in den folgenden Versuchen als Standardapparatur bezeichnet wird, wurden 30,6 g (29,5 ml = 0,25 Mol) Essigsäureanhydrid durch ein Kältebad auf -5°C gebracht und bei dieser Temperatur unter Rühren 23,31 g (13,6 ml = 0,20 Mol) Chlorschwefelsäure zugetropft. Das Reaktionsprodukt wurde leicht gelb. Nach der Zugabe der Chlorschwefelsäure wurde bei 3mmHg und langsamen Ansteigen der Badtemperatur auf 6°C 5 Stunden destilliert. Das Destillat wurde in Kältefallen von -70°C und 180°C kondensiert, nach Beendigung der Destillation gesammelt und in der Mikrokolonne (s. Abb. 3) sorgfältig fraktioniert. Der Reaktionsrückstand war nach Beendigung der Destillation leicht braun gefärbt und zähflüssig.

Fraktionierung des Destillates:

I. Fraktion:	48° bis 52°C	15,1 g Farbloses Acetylchlorid theor. Kp: $50,9^{\circ}\text{C}$
II. Fraktion:	137° bis 140°C	wenig farbloses Essigsäureanhydrid

Analyse des Rückstandes:

Gesamtsäuretitler:

Einwaage in mg:	141,0
n/10 NaOH in ml:	21,2
Gesamtsäuretitler:	16,55 n/10 NaOH

Mineralsäuretitler:

Einwaage in mg:	218,1
Naac in ml:	5,32
(20 mg/ml)	
Mineralsäuretitler:	5,95 n/10 Naac

Sulfatbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	117,3
Auswaage als	
BaSO ₄ in mg:	28,0
% S:	

$$14,4 \text{ Acetylschwefelsäure } 1,03 \text{ n/10x3} \longrightarrow \begin{array}{r} 3,09 \\ 4,92 \\ \hline 8,01 \end{array}$$

16,55

-8,01

$$8,54 : 2 = 4,27 \times 10,2 \longrightarrow 43,55$$

gerechnet als	14,4 %	Acetylschwefelsäure
	34,5 %	Sulfoessigsäure
theor.:	51,1 %	Essigsäureanhydrid
gef.:	43,6	Essigsäureanhydrid

Ergebnis: Die quantitative Bestimmung des bei der Reaktion entstandenen Acetylchlorids ergab 15,1 g entsprechend 96,3 % der Theorie bezogen auf die eingesetzte Menge an Chlorschwefelsäure. Der verbleibende Reaktionsrückstand war eine bräunliche, zähflüssige Masse, chloridfrei, bestehend aus einem Gemisch von 14,4 % Acetylschwefelsäure, deren Umlagerungs- und Zerfallprodukte und anhaftenden Essigsäureanhydrid.

Versuch 4:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäureanhydrid im mola-
ren Verhältnis von 1:5 bei -65°C .

Durchführung: In der Standardapparatur wurden 0,50 Mol (47,6 ml) Essig-
säureanhydrid durch ein CO_2 -Tri-Kühlbad auf 6,7 ml -65°C vorgekühlte Chlor-
schwefelsäure zugetropft. Nach der Zugabe der Chlorschwefelsäure wurde Vaku-
um von 10^{-2}mmHg angelegt. Hierbei wurde bereits -65°C ein leichtes Schäu-
men und Destillieren beobachtet. Die Badtemperatur wurde nun langsam auf
 -20°C gesteigert und nach 3 Stunden Destillation das in den Kältefallen von
 -70° und -180°C kondensierte Destillat gesammelt und die Menge des entstan-
denen Acetylchlorids wie üblich bestimmt. Der Reaktionsrückstand war eine
hellgelbe, zähe, chloridfreie Flüssigkeit.

Analyse des Rückstandes:

Sulfatbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	139,1
Auswaage als	
BaSO_4 in mg:	34,1
% S:	3,49

Gesamtsäuretitel:

Einwaage in mg:	139,1
n/10 NaOH-Verbrauch:	27,03
Gesamtsäuretitel:	19,42

Sulfatbestimmung nach WURTZSCHMITT-Aufschluss:

Einwaage in mg:	271,0	171,0
Auswaage als		
Ba SO_4 in mg:	112,7	73,0
% S:	5,72	5,78

(25,33 %) als Acetylschwefelsäure gerechnet.

Mineralsäuretitel:

Einwaage in mg:	159,1
Verbrauch an Titerlösung	
in ml:	1,19
Mineralsäuretitel	1,83

1,83 ml n/10 Na-acetat entspricht (25,6 %) als Acetylschwefelsäure gerechnet.

Ergebnis: Die Reaktion findet also schon bei -65°C statt unter Acetylchlorid-entwicklung. Die Acetylchloridmenge wurde zu 7,35 g entsprechend 93,7 % der theoretisch möglichen Menge ermittelt. Der Reaktionsrückstand setzte sich laut Analyse aus 25,5 % Acetylschwefelsäure und Essigsäureanhydrid zusammen.

b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Propionsäureanhydrid

Versuch 5:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Propionsäureanhydrid.

Durchführung: In der Standardapparatur wurden bei -10°C 0,05 Mol (3,5 ml) Chlorschwefelsäure unter Rühren mit 0,10 Mol (13,2 g = 12,88 ml) reinem Propionsäureanhydrid umgesetzt, anschliessend wurde bei 3 mmHg und 20°C 3 Stunden destilliert. Das in Kältefallen von -60°C und -180°C kondensierte Destillat wurde gesammelt und in der Mikrokolonne fraktioniert. Der Reaktionsrückstand war eine gelb-gefärbt, viskose Flüssigkeit, schwach chloridhaltig und ergab nach Hydrolyse mit Wasser in salzsaurer Lösung eine starke Sulfatfällung.

Fraktionierung des Destillates:

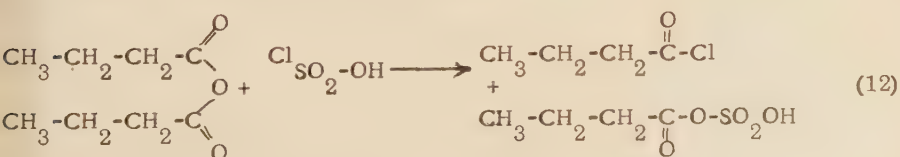
I. Fraktion:	Kp:	78 bis 82°C	(farblose, klare, an der Luft rauchende, erstickende riechende Flüssigkeit) 4,43 g
II. Fraktion:	Kp:	165 bis 170°C	(nur sehr wenig farbloses Propionsäureanhydrid).

Identifizierung der als Propionylchlorid vermuteten I. Fraktion durch Anilidderbildung.

Ein Teil der I. Fraktion wurde nach C.L. SHRINER u. C.E. FUSON 28) mit Anilin umgesetzt, das entstehende Anilid durch 5-maliges Umkristallisieren gereinigt, getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt.

Der Schmelzpunkt des Anilids ergab sich zu 102°C . Die erhaltene I. Fraktion war also Propionylchlorid in einer Menge von 4,43 g entsprechend 95 % der theoretisch möglichen Menge.

Ergebnis: Chlorschwefelsäure setzt sich bei -10°C in exothermer Reaktion mit Propionsäureanhydrid um nach Gleichung



c) Umsetzung vom Fluorschwefelsäure mit Propionsäureanhydrid.

Durchführung: Durch ein Kältebad wurden in der Standardapparatur 0,10 Mol (13,02 g = 12,88 ml) Propionsäureanhydrid auf -20°C gekühlt und unter Rühren 0,05 Mol (5,3 g = 3,1 ml) Fluorschwefelsäure zugetropft. Nach der Zugabe von Fluorschwefelsäure wurde bei 10^{-2}mmHg 4 Stunden destilliert, wobei die Badtemperatur von -20°C auf 5°C gebracht wurde. Das in den Kältefallen von -70° und -180°C kondensierte Destillat.

- | | | |
|-----------|--------------------------|---|
| 1. Falle: | -70°C , | hauptsächlich farbloses
Propionsäureanhydrid |
| 2. Falle: | -70°C , | kein Destillat |
| 3. Falle: | -180°C , | 3,2 g farbloses Propionylfluorid |
| 4. Falle: | -180°C , | kein Destillat |

wurde gesammelt und in der Mikrokolonne fraktioniert.

- | | | |
|--------------|-----|---|
| I. Fraktion: | Kp: | 42° bis 44°C (3,3 g farblose, klare an der
Luft rauchende, erstickend
riechende Flüssigkeit) |
| | Kp: | des reinen Propionylfluorids nach Literatur
W. TRAUBE 31) $43,5^{\circ}\text{C}$ |

- | | | |
|---------------|-----|--|
| II. Fraktion: | Kp: | 165° bis 170°C (wenig Propionsäureanhydrid) |
|---------------|-----|--|

Der zähflüssige Reaktionsrückstand war leicht gelb gefärbt, etwas nach grün fluoreszierend. Er wurde analysiert.

Sulfatbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	190,4	192,8	
Auswaage als BaSO_4 in mg:	83,3	90,0	
% S:	6,03	6,42	6,22

gerechnet als Propionylschwefelsäure: 30,3 %

Sulfatbestimmung nach WURTZSCHMITT-Aufschluss:

Einwaage in mg:	215,2
Auswaage als BaSO_4 in mg:	171,1
% S:	10,92

gerechnet als Propionylschwefelsäure: 52,7 %

Mineralsäuretitrer:

Einwaage in mg:	180,1
Verbrauch an Na- acetattiterlösung in ml:	2,60
Mineralsäuretitrer:	3,51

gerechnet als Propionylschwefelsäure: 54,2

Ergebnis: Fluorschwefelsäure setzt sich auch mit Propionsäureanhydrid analog Chlorschwefelsäure um. Es entstand Propionylfluorid in einer Menge von 3,3 g entsprechend 86,8 % der theoretisch möglichen Menge. Als Reaktionsrückstand verbleibt ein Gemisch von 30,3 % Propionylschwefelsäure, Umlagerungs- und Zerfallprodukte aus 22,4 % Propionylschwefelsäure und der Rest Propionsäureanhydrid.

3. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit unsymmetrischen aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden

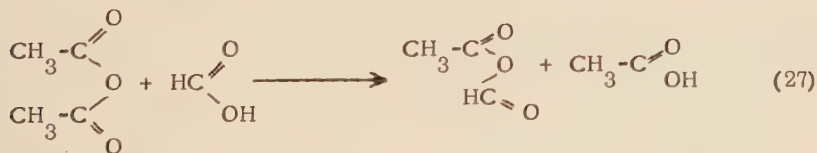
a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Ameisensäure-Essigsäureanhydrid

Versuch 7:

Zweck: Darstellung von Ameisensäure - Essigsäureanhydrid

Durchführung:

Reaktionsgleichung:



In einem 1 l -Dreihalskolben mit Tropftrichter, mechanischen Rührer und Rückflusskühler wurden 4 Mol (408 g) destilliertes Essigsäureanhydrid mit Eis/Wasser gekühlt. Unter Rühren tropften innerhalb von einer Stunde 138 g (3 Mol) 98 %igen Ameisensäure (Merck) in den Reaktionskolben. Nachdem alles zugetropft war, wurde die Reaktionsmischung noch 2 Stunden unter Eiskühlung, dann eine Stunde bei 50°C durch Erwärmen im Wasserbad und dann nochmals eine Stunde bei Zimmertemperatur weitergerührt. Anschliessend wurde das Gemisch am Wasserstrahlvakuum aus einem Wasserbad über eine kurze Kolonne fraktioniert. Die Fraktion

von 31 - 32°C / 18 mmHg wurde aufgefangen und dreimal mit je 250 ml Petroläther im Scheidetrichter gewaschen. Das jetzt schon ziemlich saubere Mischanhydrid wurde aus einem Wasserbad von 50 - 80°C in eine gekühlte Vorlage destilliert. Siedepunkt: 29 - 30°C / 17 mmHg.

Da ein möglichst hochprozentiges Mischanhydrid nötig war, wurde das Auswaschen mit Petroläther und die Destillation noch dreimal wiederholt. Ausbeute nach der 4. Destillation: 102 g = 38 % der Theorie.

Versuch 8:

Zweck: Durch Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Ameisen-Essigsäureanhydrid sollte festgestellt werden, an welchen Rest des Anhydrids sich das Chlor der Chlorschwefelsäure bei der Reaktion begibt.

Durchführung: In einem 100 ml Reaktionskolben der Standardapparatur nach Seite 9 wurde zu 0,5 Mol (44,0 g) nach Versuch 7 dargestellten, auf -40°C gekühlten Mischanhydrid unter Rühren 0,3 Mol (34,8 g) Chlorschwefelsäure zuge tropft. Beim Zutropfen tritt unter Aufschäumen und Nebelbildung bereits bei dieser Temperatur eine starke Reaktion ein. Eine Verfärbung der Reaktionsgemische wurde hier nicht beobachtet. Nach der Zugabe der Chlorschwefelsäure wurde vorsichtig ein Vakuum von 4 mmHg angelegt und die Temperatur des Gemisches langsam auf 20°C und schliesslich auf 45°C gebracht und 5 Stunden destilliert. Der Reaktionsrückstand war nun chloridfrei und noch immer farblos. Eine Schwefelanalyse ergab Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	100,9
-----------------	-------

Auswaage als BaSO ₄ in mg:	132,8
--	-------

% S:	18,2
------	------

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	97,8
-----------------	------

Auswaage als BaSO ₄ in mg:	124,3
--	-------

% S:	17,4
------	------

Eine genaue Analyse des Reaktionsrückstandes wurde hier wegen der Vielzahl der Gemischpartner nicht durchgeführt. Das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde vorsichtig fraktioniert. Der entstandene Chlorwasserstoff wurde in vorgelegte Natronlauge geleitet und der Überschuss an NaOH mit HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Verbrauch an NaOH 4,005 g = 3,66 g HCl

Die Menge an erhaltenem Acetylchlorid betrug 13,3 g entsprechend 0,17 Mol.

Ergebnis: Die Reaktion findet bereits bei -40°C statt. Die nach den Analysen gefundenen Chlorwasserstoff- und Acetylchloridmengen zeigen, dass sich das Halogen sowohl an den Formyl- als auch an den Acetylrest begibt, jedoch an den letzteren bevorzugt, nämlich zu 65 %. Da das eingesetzte Ameisensäure-Essigsäuremischanhydrid nur maximal 90 %igen erhalten werden kann, lassen sich keine absolut genauen Aussagen über den quantitativen Verlauf der Reaktion machen. Nach den erhaltenen Acetylchloridmengen muss nach Gleichung 27 intermediär Formylschwefelsäure entstanden sein, die in CO und H_2SO_4 zerfällt. In einem Analogie-Versuch wurden die obigen Reaktionsverhältnisse bestätigt.

Versuch 9:

Zweck: Darstellung der Na-Salze des Reaktionsrückstandes aus Versuch 8
Durchführung: Ein Teil des Reaktionsrückstandes aus Versuch 8 wurde in Aceton gelöst und mit Na-acetat in Essigsäure-Lösung versetzt. Bei Zugabe von etwas Äther fiel ein weisser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und über H_2SO_4 und CaCl_2 getrocknet wurde. Das trockene Salz war sehr hygroskopisch. Die Analyse ergab:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	101,9
Auswaage als	
BaSO_4 in mg:	180,6
% S:	24,3

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	72,3
Auswaage als	
BaSO_4 in mg:	112,1
% S:	21,4

C. H. Analyse:

Einwaage in mg:	5,812
CO_2 in mg:	0,27
H_2O in mg:	0,45
% C:	1,27
% H:	0,87

Ergebnis: Das erhaltene Salz ist ein Gemisch von Na_2SO_4 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

b) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Ameisen - Essigsäureanhydrid

Versuch 10:

Zweck: Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Ameisensäure-Essigsäureanhydrid.

Durchführung: In der Mikroapparatur wurden 0,3 Mol (30 g) Fluorschwefelsäure auf -45°C gekühlt und unter Rühren 0,5 Mol (44 g) nach Versuch 7 dargestelltes Ameisensäureanhydrid zugetropft. Die Zugabe erfolgte unter Schäumen und Nebelbildung. Nach Zugabe von etwa $\frac{2}{3}$ des Mischanhydrids wurde der Kolbeninhalt fest. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf 0°C gebracht, wobei das Gemisch unter Aufschäumen flüssig wurde. Nun wurde vorsichtig Vakuum von 4 mmHg angelegt und die Kolbentemperatur innerhalb 9 Stunden auf 50°C gebracht. Der farblose Reaktionsrückstand war, wie eine Analyse mit Titanylsulfat und Wasserstoffperoxyd zeigt, fluoridfrei.

Das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde gesammelt und vorsichtig fraktioniert. Der entstandene Fluorwasserstoff wurde mit NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

I. Fraktion: 24 bis 26°C 2,6 g farblores Formylfluorid theor. Kp: 26°C

II. Fraktion: 20 bis 22°C 14,1 g Acetylfluorid theor. Kp: $20,8^{\circ}\text{C}$ 30)

Ergebnis: Die Reaktion fand auch hier nach beiden Möglichkeiten statt, wobei ebenfalls die Bildung von Acetylhalogenid bevorzugt war und analog Gleichung 27 intermediär wieder Formylschwefelsäure entstehen muss.

c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure - Propionsäureanhydrid

Versuch 11:

Zweck: Darstellung von Essigsäure-Propionsäureanhydrid nach I.B. POLYA u. M. SPOTSWOOD 53)

Durchführung: In einem 250 ml 3 Halskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 1,1 Mol (90,2 g) wasserfreies Na-acetat mit 1 Mol (92,5 g) Propionylchlorid in abs. Äther 4 Stunden auf dem Wasserbad Rückfluss gekocht. Die Apparatur war mit CaCl_2 gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Danach wurde zu dem Gemisch nach Abkühlen 100 ml abs. Äther zugesetzt und in einer Umkehrfritte abfiltriert und mit abs. Äther nachgewaschen. Nach anschliessendem Abziehen eines Teiles des Äthers wurde nochmals von ausgeschiedenem Salz abfiltriert. Nun wurde der Äther im Vakuum abgezogen und anschliessend in der Mikrokolonne fraktioniert. Das Mischanhydrid ging bei $72 - 75^{\circ}\text{C}$ 40 mmHg über.

Ergebnis: Aus wasserfreien Na-acetat und Propionylchlorid wurde Essigsäure-Propionsäureanhydrid in einer Ausbeute von 61 g, entsprechend 52,7 % der Theo-

rie, erhalten.

Versuch 12:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Essigsäure-Propionsäureanhydrid.

Durchführung: In der Apparatur nach Seite 9 wurde 0,2 Mol (23,3 g) Mischanhydrid vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Unter ständigem Rühren wurde 0,1 Mol (11,65 g) zügig zugetropft. Nun wurde langsam auf 0°C gegangen und vorsichtig Vakuum von 10^{-2} mmHg angelegt und 3 Stunden destilliert, wobei die Temperatur auf 20°C gebracht wurde. Der Rückstand war nun chloridfrei, gelb, zähflüssig und gab nach Hydrolyse noch starke Sulfatfällung mit BaCl_2 . Das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde gesammelt und sorgfältig fraktioniert.

I. Fraktion: $50 - 54^{\circ}\text{C}$ 4,4 g farbloses Acetylchlorid

II. Fraktion: $78 - 80^{\circ}\text{C}$ 3,7 g farbloses Propionylchlorid

III. Fraktion: $135 - 143^{\circ}\text{C}$ wenig farbloses Mischanhydrid

Ergebnis: Chlorschwefelsäure setzt sich mit Essigsäure-Propionsäureanhydrid ebenfalls nach beiden Möglichkeiten um, wobei die Reaktion zu 57 % zu Acetylchlorid und zu 43 % zu Propionylchlorid führt. Im Rückstand verbleiben primär die entsprechenden Acetylschwefelsäuren im Gemisch, die sich analog oben in die entsprechenden α -Sulfocarbonsäuren umlagern bzw. zersetzen. 14)

4. Reaktionen von Halogenschwefelsäuren mit aromatischen Monocarbonsäureanhydrid

a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Benzoesäureanhydrid.

Versuch 13:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Benzoesäureanhydrid in Methylenchlorid.

Durchführung: In der Standardapparatur nach Seite 9 wurden 0,1 Mol (22,6g) Benzoesäureanhydrid in ca. 40 ccm Methylenchlorid gelöst und bei -20°C unter Rühren 0,1 Mol (6,7 ml) Chlorschwefelsäure langsam zugetropft. Dabei ging die gelbe Farbe der Benzoesäureanhydridlösung bei starker Fluoreszenz über grün in orange bis braun über. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur gebracht und im Vakuum das Methylenchlorid abdestilliert. Bei diesem Versuch war die erste Kühlfalle im Wasser auf 10°C , die 2. mit Tri/Co_2 auf -75°C und die 3. und 4. Falle mit flüssiger Luft auf -180°C gekühlt. Nach Wechseln der 2. Falle mit dem abdestillierten CH_2Cl_2 erhitze man das Reaktionsgemisch bei Normaldruck 1/2 Stunde auf 80°C . Nach Abkühlen auf Zim-

mertemperatur wurde ein Vakuum von 10^{-2} mmHg angelegt. Bei langsam steigender Temperatur bis 60°C wurde 2 Stud. destilliert. Nach der Beendigung der Destillation ergaben die in der 1. und 2. Falle kondensierten farblosen, rauchenden und zu Tränen reizenden Flüssigkeiten in der Mikrokolonne vorsichtig fraktioniert:

I. Fraktion:	von 60 bis 187°C	4 g
II. Fraktion:	von 187 bis 195°C	$8,7\text{ g.}$

Von der als Benzoylchlorid erwarteten 2. Fraktion stellte man nach R. SHRINER-R. C. FUSON 28) durch Umsetzen mit Anilin das Anilinderivat her. Nach dreimaligen Umkristallisieren aus Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator zeigte es einen Schmelzpunkt von 162°C (Benzanilid 163°C). Damit wurde die zweite Fraktion als Benzoylchlorid identifiziert. Durch erneute Fraktionierung wurden aus der ersten Fraktion nochmals $0,7\text{ g}$ Benzoylchlorid isoliert. Es ergab sich somit eine Gesamtmenge an Benzoylchlorid von $9,4\text{ g}$, entsprechend $66,8\%$ der Theorie.

In den Fällen 3 und 4 hatte sich bei der Reaktion entstandene HCl kondensiert. Im Reaktionskolben verblieb ein brauner, wachsartig fester, hygroskopischer Rückstand, der sich an der Luft rasch aufhellte und salzartig wurde. Mit Wasser zersetzt er sich unter Erwärmung zu einer hellgelben bis weissen, wasserunlöslichen Substanz. Nach Abfiltrieren, Waschen und Trocknen ergab sie nach dem Schmelzpunkt von 121°C (S- und Cl-frei) Benzoesäure. Das Filtrat zeigte mit BaCl_2 in salzsaurer Lösung eine starke Sulfatfällung, und mit AgNO_3 insalpetersaurer Lösung nur eine geringe Chloridfällung.

Ergebnis: Chlorschwefelsäure setzt sich unter den obigen Bedingungen mit Benzoesäureanhydrid um zu Benzoylchlorid, das in einer Menge von $9,4\text{ g} = 66,8\%$ der Theorie nach (31) entstand, und zu Benzoylschwefelsäure. Entstandener HCl deutet auf Nebenreaktionen hin. C. A. ELLIOT 14).

Versuch 14:

Zweck: Analogieversuch zu Versuch 13 ohne Lösungsmittel.

Durchführung: In einem 100 ccm Kölbchen der Standardapparatur nach S. 17 wurde zu $0,062\text{ Mol}$ (14 g) Benzoesäureanhydrid, das auf -50°C gekühlt war, $0,055\text{ Mol}$ ($3,63\text{ ml}$) Chlorschwefelsäure langsam zutropfen lassen. An der Eintropfstelle entstand eine Braunfärbung, das Benzoesäureanhydrid löste sich nicht vollständig in der Chlorschwefelsäure auf, auch nicht bei Zimmertemperatur. Deshalb wurden 5 ml getrocknetes Methylenchlorid zugesetzt. Das an der Eintropfstelle durch Zutropfen der Chlorschwefelsäure entstandene bräunliche Produkt löste sich dabei schwerer als noch nicht von der Chlorschwefelsäure ange-

griffenes Benzoesäureanhydrid. Erst bei Erwärmen am Wasserbad auf 40 bis 50°C entstand eine klare Lösung.

Nun destillierte man nach Anlegen eines Vakuums das Methylenchlorid vorsichtig ab. Es wurde wie im Versuch 13 in einer mit Tri/ CO_2 gekühlten Falle aufgefangen. Die erste Falle war wieder mit Wasser auf 10°C, die 2. mit Tri/ CO_2 und die 3. und 4. mit flüssiger Luft gekühlt. Nach Auswechseln der Falle mit dem abdestillierten Methylenchlorid wurde 3 Stunden bei 5 mmHg und 60°C destilliert. Hierbei kondensierte in der 3. und 4. Vorlage HCl. Die Menge an HCl bestimmte man durch Titration mit NaOH und Phenolphthalein als Indikator. Es wurden 200 ml 0,1 n NaOH vorgelegt und nach Durchleiten der HCl die überschüssige Menge NaOH mit 0,1 n HCl zurücktitriert. Der Verbrauch an 0,1 n NaOH von 140,4 ml entspricht 512 ml (0,014 Mol) HCl, das sind 25,5 % des Chlorgehaltes der eingesetzten Chlorschwefelsäure. Das in der 2. Falle kondensierte Destillat (CH_2Cl_2) wurde fraktioniert, der Rückstand mit dem Kondensat der 1. Falle vereinigt und die damit erhaltene Menge an Benzoylchlorid zu 5,1 g = 66 % der theoretischen Ausbeute bestimmt. Der anfangs dunkelrote, zähflüssige Rückstand wurde nach vierstündigem Stehen in Kolben hellbraun und fest, an der Luft hellte er sich auf. In Äther war er löslich, in kaltem Wasser teilweise, unter Abscheidung von Benzoesäure F 141°C, in heissem vollständig löslich.

Analyse des Rückstandes:

1. Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	224,3	286,5
Auswaage als BaSO_4 in mg:	123,0	159,7
% S:	7,53	7,66

2. Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	148,7	221,7
Auswaage als BaSO_4 in mg:	94,1	139,7
% S:	8,70	8,67

3. Chlorbestimmung:

Einwaage in mg:	246,6
Auswaage als AgCl in mg:	18,1

% Cl

1,81

4. Mineralsäuretitration:

Einwaage in mg: 100

Auswaage

0,1 n Na-acetat-Lösung in ml: 2,85

Ergebnis: In obigem Versuch setzte sich Chlorschwefelsäure mit Benzoesäureanhydrid um zu 5,1 g Benzoylchlorid (entsprechend 66 % der Theorie) und zu Benzoylschwefelsäure. Nach der Schwefelbestimmung nach Hydrolyse setzte sich der Rückstand aus 47,9 %, nach der Mineralsäurebestimmung aus 47,3 % der Benzoylschwefelsäure zusammen. Eine Umlagerung in Sulfobenzoesäure hatte hier fast noch nicht stattgefunden. 25,5 % des Chlors wurde als HCl gefunden, was auf eine Nebenreaktion hinweist.

Versuch 15:

Zweck: Umlagerung der Benzoylschwefelsäure des Rückstandes von Versuch 14 in Sulfobenzoesäure durch Erhitzen.

Durchführung: Eine Probe des Rückstandes aus Versuch 14 wurde in Methylenchlorid gelöst und 3 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Danach ergab der Rückstand nach Abdestillieren des CH_2Cl_2 in salzsaurer wässriger Lösung immer noch eine starke Sulfatfällung. Er wurde deshalb 4 Stunden im Ölbad von 150° erhitzt. Dabei sublimierte wenig weisse kristalline Substanz ab mit einem Schmelzpunkt von 121°C (S- und Cl-frei) (Benzoesäure). Die nunmehr braunschwarze Substanz war harzartig und zeigte nach Hydrolyse keinen Schwefelgehalt mehr. Sie war in Äther nur teilweise, in Wasser dagegen und Methanol leicht löslich.

Eine Analyse ergab:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg: 149,7

Auswaage als

 BaSO_4 in mg: 82,2

% S: 7,54

Die Substanz wurde in Äther gelöst und der ätherunlösliche Teil (anscheinend Zersetzungsprodukte) abfiltriert. Nach Abziehen des Äthers blieb eine feste, gelbbraune und benzolunlösliche Substanz zurück. In wenig Äther gelöst und diese Lösung mit trockenem Benzol versetzt, fiel sie wieder in gelben Flocken aus. Abgenutscht, mit trockenem Benzol mehrmals gewaschen und getrocknet, ergaben sie einen Schmelzpunkt von 130°C .

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	88,0
Auswaage als BaSO_4 in mg:	89,8
% S:	14,03

Nach Schwefelbestimmung und Schmelzpunkt handelt es sich also um Sulfobenzoesäure (15,84 % S, FP. 141°C).

Ergebnis: Durch Erhitzen aus 180°C für längere Zeit lässt sich ursprünglich nach Versuch 14 erhaltene Benzoylschwefelsäure vollständig in Sulfobenzoesäure umlagern. (C.A. ELLIOTT 14).

b) Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Benzoesäureanhydrid

Versuch 16:

Zweck: Umsetzung von Fluorschwefelsäure mit Benzoesäureanhydrid.

Durchführung: In der Apparatur nach Seite 17 wurden 0,06 Mol (11,3 g) Benzoesäureanhydrid in 30 ml trockenen Methylenchlorid gelöst und auf -20°C gekühlt. Nun wurden 0,05 Mol (5,0 g) Fluorschwefelsäure zügig unter Rühren zugetropft. Dann wurde das Gemisch langsam auf Zimmertemperatur gebracht und das Methylenchlorid im Vakuum abgezogen. Die Falle mit dem kondensierten Methylenchlorid wurde gewechselt. Das Kondensat aus den Kältefallen wurde sorgfältig fraktioniert. Es wurden 4,8 g entsprechend 77,4 % der theoretischen möglichen Menge an Benzoylfluorid erhalten. (Kp.: 153 - 157°C; Kp.Lit.: 155 - 156°C nach A. I. MASHENTSEV 33) Als Rückstand verblieb der gleiche feste, die Schleimhäute stark reizende Stoff wie bei Versuch 15.

Ergebnis: Die Umsetzung erfolgt analog Versuch 15. Das dabei entstehende Benzoylfluorid wurde 77,4 %iger Ausbeute erhalten.

5. Reaktion von Halogenschwefelsäure mit cyclischen Dicarbonsäureanhydrid

a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Phthalsäureanhydrid

Versuch 17:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Phthalsäureanhydrid.

Durchführung: In einem 250 ccm Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter mit CaCl_2 -Röhren und Rückflusskühler mit CaCl_2 -Röhrchen legte man 0,15 Mol (22,22 g) Phthalsäureanhydrid vor und liess unter ständigen Rühren 0,1 Mol (6,7 ml) Chlorschwefelsäure zutropfen. Bei Zimmertemperatur löste sich das Anhydrid dabei nicht vollständig auf, auch nicht nach längerem Rühren, weshalb der Reaktionskolben langsam auf das Wasserbad erhitzt wurde. Erst bei einer Wasserbadtemperatur von über 70°C war ein sichtbares Auflösen zu bemerken. Bei 80°C war das Phthalsäureanhydrid vollständig in der Chlorschwefelsäure gelöst, fiel aber beim Abkühlen in Form weisser Kristalle wieder aus.

8 Stunden lang wurde das Gemisch bei einer Wasserbadtemperatur von 100°C gerührt. Nach dieser Zeit erhielt man beim Abkühlen eine farblose bis leicht gelb gefärbte Flüssigkeit.

Bei 5 mmHg und einer Wasserbadtemperatur von 70°C wurde das Reaktionsgemisch einer Destillation unterzogen, bis der Reaktionsrückstand kristallin war. Das Destillat bestand aus 11,5 g Chlorschwefelsäure. Der Rückstand enthielt nur noch geringe Mengen an Cl und S, herrührend von noch etwas anhaftender Chlorschwefelsäure. Er war weiss und zeigte einen Schmelzpunkt von 131°C .

Ergebnis: Phthalsäureanhydrid und Chlorschwefelsäure setzen sich bei einer Temperatur von 100°C nicht miteinander um. Die im Versuch eingesetzten Mengen können unverändert wiedererhalten werden.

Versuch 18:

Zweck: Analogieversuch zu Versuch 17 bei geänderten Einsatzverhältnissen und höherer Temperatur.

Durchführung: Analog zu Versuch 17 wurden 0,15 Mol Phthalsäureanhydrid (22,22 g) mit 0,15 Mol Chlorschwefelsäure (9,9 ml) umgesetzt und bei einer Ölbadtemperatur von 180 bis 190°C 5 Stunden lang gerührt. Kleine Mengen durch das CaCl_2 Röhrchen des Rückflusskühlers entweichenden Chlorwasserstoffes weisen auf einen bereits bei dieser Temperatur einsetzenden Zerfall der Chlorschwefelsäure in HCl und SO_3 hin.

Der gelbbraune Rückstand wurde bei 70°C und 5 mmHg einer Destillation unter-

zogen, bis er nur aus einer schmutzigweissen kristallischen Masse bestand. Diese sollte durch Rückflusskochen in wenig Äther von noch anhaftender Chlorschwefelsäure gereinigt werden. Danach erhielt man eine reine weisse kristalline Substanz, die Cl- und S-frei war. Nach dem Trocknen zeigte sie einen Schmelzpunkt von 131°C und erwies sich somit als Phthalsäureanhydrid. Ein geringer Teil des obigen Rückstandes war jedoch in Äther leichter löslich als die übrige Menge. Diese weissen Kristalle zeigten nach Aufschluss noch einen S-Gehalt und einen Schmelzpunkt von 70°C .

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	109,8
Auswaage als BaSO_4 in mg:	71,7
% S:	8,97

Durch die geringe Menge dieser Substanz konnte jedoch eine weitere Fraktionierung nicht erreicht werden, sie war also noch mit Phthalsäureanhydrid vermischt. Es handelt sich dabei um eine Sulfophthalsäure, die durch eine Reaktion des beim geringen Zerfall der Chlorschwefelsäure entstandenen SO_3 mit Phthalsäureanhydrid entstanden ist (nach A. REE 34). Reine Sulfophthalsäure hätte einen S-Wert von 13,02 % und einen Schmelzpunkt von 62°C .

Das Destillat obiger Vakuumdestillation erwies sich als Chlorschwefelsäure und ihre Zersetzungsprodukte.

Ergebnis: Auch bei einer Temperatur von 180°C reagierte Chlorschwefelsäure noch nicht mit Phthalsäureanhydrid. Lediglich etwas SO_3 das durch den Zerfall der Chlorschwefelsäure bei dieser Temperatur entstanden war, reagierte mit dem Anhydrid zu Sulfophthalsäure.

Versuch 19:

Zweck: Umsetzung von Phthalsäureanhydrid und Chlorschwefelsäure im Bombenrohr, um eine Zersetzung der Chlorschwefelsäure bei noch höheren Temperaturen zu vermeiden.

Durchführung: Man schmolz 0,1 Mol (14,81 g) Phthalsäureanhydrid und 0,2 Rohr, eingeschlossen in einem Eisenmantel, auf 200 bis 210°C für 3 Stunden. Im Glasrohr erhielt man nach Abkühlen eine gelbe, leicht zähflüssige Flüssigkeit, die an der Luft stark rauchte. Diese Flüssigkeit unterwarf man einer Destillation bei 60°C und 5 mmHg. Nach 2 Stunden blieb ein weisser kristalliner Rückstand, der sich nach Auswaschen mit sehr wenig Äther als Phthalsäureanhydrid (FP 131°C , Cl- und S-frei) erwies. Das Destillat bestand aus Chlorschwefelsäure.

Ergebnis: Auch im Bombenrohr war bei einer Temperatur von 200 bis 210°C keine Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure zu erreichen.

b) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Maleinsäureanhydrid.

Versuch 20:

Zweck: Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure.

Durchführung: In einem 250 ccm Dreihalsschliffkolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler mit CaCl_2 -Röhrchen und Tropftrichter wurden 0,15 Mol (14,71 ml) reines Maleinsäureanhydrid vorgelegt. Unter Rühren tropfte man 0,1 Mol (6,7 ml) Chlorschwefelsäure zügig zu. Dabei ging das Maleinsäureanhydrid nach Zugabe von etwa 1/3 der Chlorschwefelsäure vollständig mit negativer Lösungswärme in Lösung.

Dabei wurde aber keinerlei Reaktion beobachtet. Nach vollständiger Zugabe erhitze man das Gemisch mit einem H_2O -Bad für 5 Stunden auf 60°C. Hierbei entwickelten sich geringe Mengen HCl . Ein Teil dieses Reaktionsgemisches, das an der Luft stark rauchte, wurde mit Trichloräthylen versetzt. Es bildeten sich hierbei 2 Schichten. Die untere Schicht erwies sich nach dem Abtrennen im Scheidetrichter in der Hauptsache als Chlorschwefelsäure. Die obere Schicht ergab nach Abdestillieren des Trichloräthylens nadelige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 51,3°C, die nur noch einen äusserst schwachen Gehalt an Cl und S aufwiesen. Es war also nicht umgesetztes Maleinsäureanhydrid (FP 52,8°C), mit Spuren anhaftender Chlorschwefelsäure.

Ein anderer Teil des Reaktionsgemisches wurde bei 5 mmHg und einer Badtemperatur von 50°C einer Destillation unterworfen. Die Chlorschwefelsäure destillierte ab und als Rückstand verblieben schmutzig-weiße, nadelige Kristalle, die eine geringe Cl- und SO_4 -Fällung ergaben. Der Schmelzpunkt betrug 51°C. Es handelt sich also um nicht umgesetztes Maleinsäureanhydrid mit noch etwas anhaftender Chlorschwefelsäure.

Ergebnis: Der Versuch, Chlorschwefelsäure mit Maleinsäureanhydrid bei einer Temperatur von 50°C miteinander umzusetzen, führte lediglich zu einer Lösung des Maleinsäureanhydrids in der Chlorschwefelsäure. Beide Substanzen liessen sich daraus beinahe unverändert wiedergewinnen. Die sehr geringe HCl -Entwicklung dürfte von einem geringen Zerfall der Chlorschwefelsäure herrühren.

Versuch 21:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Maleinsäureanhydrid bei 90°C.

Durchführung: Bei gleichen Einsatzverhältnissen und in der gleichen Apparatur wie bei Versuch 20 wurde Maleinsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure ver-

setzt und bei einer Badtemperatur von 90°C gerührt. Hierbei stellte man eine schwache HCl -Entwicklung fest. Das Reaktionsgemisch wurde durch Destillation bei 5 mmHg und 60°C von Chlorschwefelsäure befreit. Es verblieben leicht bräunliche Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Ligroin und Chloroform einen Schmelzpunkt von 52°C ergaben und keinen S- und Cl-Gehalt mehr aufwiesen.

Ergebnis: Auch bei 90°C wurde keine Reaktion der Chlorschwefelsäure mit Maleinsäureanhydrid festgestellt.

Versuch 22:

Zweck: Umsetzung der Chlorschwefelsäure mit Maleinsäureanhydrid bei 150°C .

Durchführung: In der gleichen Apparatur wie bei Versuch 20 wurden 0,1 Mol (9,81 g) Maleinsäureanhydrid vorgelegt und 0,2 Mol (13,2 ml) Chlorschwefelsäure zugetropft. Das klare farblose Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden bei 150°C Ölbadtemperatur gerührt. Dabei konnte eine andauernde starke HCl Entwicklung festgestellt werden; der HCl entwich durch das CaCl_2 -Röhrchen des Rückflusskühlers. Gleichzeitig färbte sich das Reaktionsgemisch über gelb nach braun.

Um überschüssige Chlorschwefelsäure zu entfernen, wurde der Reaktionsrückstand bei 70°C und 10^{-2}mmHg einer Destillation unterworfen. Dabei destillierte eine grosse Menge Chlorschwefelsäure ab. Der jetzt teerartige, schwarze Rückstand wurde zur weiteren Reinigung mit getrocknetem Äther versetzt. Dabei erwies sich ein fester, schwarzer Anteil als ätherunlöslich, anscheinend handelt es sich dabei um Zersetzungsprodukte. Der ätherlösliche Teil wurde nach Abziehen des Äthers untersucht. Es war ein gelbbraunes zähflüssiges Öl.

Seine Analyse ergab:

1. Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	309,0	349,6
Auswaage als BaSO_4 in mg:	209,5	234,5
% S:	9,3	8,9

2. Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	418,6
Auswaage als BaSO_4 in mg:	484,0
% S:	15,89

3. C-H-Analyse:

22,21 % C
4,80 % H

Die Destillation dieses Öles ergab als Destillat Schwefelsäure, als Rückstand ver-

blieb eine schwarze Masse von Zersetzungsprodukten.

Ergebnis: Die Analysenergebnisse dieses gelben Öles lassen nicht auf ein einheitliches Produkt schliessen. Es wird angenommen, dass sich bei der obigen Reaktion ein Reaktionsgemisch von Sulfomaleinsäure mit, durch Nebenreaktion entstandenen, Zersetzungsprodukten bildet. Sulfomaleinsäure kann sich nach H. J. BACKER und J. M. VAN DER ZANDEN 35) aus Maleinsäureanhydrid und SO_3 bilden. Die entstandenen Reaktionsprodukte stammen also nicht direkt von einer Umsetzung der Chlorschwefelsäure mit Maleinsäureanhydrid.

c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Adipinsäureanhydrid

Versuch 23:

Zweck: Darstellung von polymerem Adipinsäureanhydrid

Durchführung: In einem 500 ml Schliffkolben mit Rückflusskühler und CaCl_2 Röhren wurden 70 g Adipinsäure mit 210 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden am Rückfluss gekocht. Nun wurden bei 12 mmHg und 100°C die flüchtigen Stoffe, die entstehende Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid, abgezogen. Der nunmehr bei Zimmertemperatur feste Rückstand wurde 3 Stunden am Hochvakuum 10^{-2} mmHg bei 100°C behandelt. Das braune, feste Produkt wurde 10mal mit getrocknetem heissen Benzol ausgezogen, wobei das entstandene Adipinsäureanhydrid in Lösung geht. Die benzolische Lösung wurde eingeeengt und die verbleibende konzentrierte Lösung mit getrockneten Ligroin versetzt, wobei das Adipinsäureanhydrid in Form kleiner, weisser Kristalle ausfällt. Die Kristalle wurden unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} und Paraffin getrocknet. Sie hatten einen Schmelzpunkt von 76°C und waren damit polymeres Adipinsäureanhydrid. (F. Lit.: $75 - 85^\circ\text{C}$).

Ergebnis: Es wurden 47 g polymeres Adipinsäureanhydrid erhalten.

Versuch 24:

Zweck: Darstellung von monomeren Adipinsäureanhydrid 44)

Durchführung: Zur Darstellung der monomeren Form wurden 35 g des erhaltenen Polymerproduktes einer Kurzwegdestillation am Hochvakuum bei 10^{-2} mmHg und 100°C unterworfen. Das hierbei erhaltene farblose Destillat wurde durch Filtrieren in einer Umkehrfritte von wenig Kristallen mit destillierter Adipinsäure (F. 150°C) befreit. Bei absolutem Wasserausschluss ist das Monomerprodukt einige Zeit haltbar. Geringe Mengen an Wasser bewirken eine rasche Polymerisierung des Monomerproduktes.

Ergebnis: Die Ausbeute an reinem Monomerprodukt betrug 30 g.

Versuch 25:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit monomerem Adipinsäureanhydrid.

Durchführung: Zu 1 g nach Versuch 23 frisch bereiteten, polymeren Adipinsäureanhydrid wurde in einem 25 ml Kolben bei -20°C 1,0 ml Chlorschwefelsäure zügig getropft. An der Berührungsstelle trat eine Gelbfärbung auf. Die Temperatur des Bades wurde langsam auf Zimmertemperatur gebracht und der Kolben geschüttelt. Nunmehr trat unter Selbsterwärmung eine Durchmischung und eine starke braune bis dunkelbraune Färbung auf. Durch Vakuumdestillation bei 50°C und 10^{-2}mmHg wurde versucht, überschüssige Chlorschwefelsäure abzuziehen. Hierbei bildete sich ein schwarzbraunes zähflüssiges Zersetzungsprodukt, das nicht weiter aufgearbeitet wurde.

Ergebnis: Chlorschwefelsäure setzt sich mit dem einen höheren Ring bildenden Adipinsäureanhydrid um. Das entstehende Reaktionsprodukt lässt sich durch Hochvakuumdestillation nicht reinigen.

Versuch 26:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit monomerem Adipinsäureanhydrid in Methylenchlorid.

Durchführung: 6,4 g (0,044 Mol) nach Versuch 24 frisch zubereitetes monomeres Adipinsäureanhydrid wurden in 30 ml frisch über P_4O_{10} destillierten Methylenchlorid gelöst und auf -15°C gekühlt. Unter ständigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluss wurden 3,3 ml (0,05 Mol) Chlorschwefelsäure langsam zugetropft. Hierbei färbte sich die Lösung leicht honiggelb, gleichzeitig schied sich ein gelbes zähflüssiges Öl ab. Da Chlorschwefelsäure und Adipinsäureanhydrid in Methylenchlorid löslich sind, war in dem abgeschiedenen Öl ein neues Produkt zu erwarten. Mit einer Pipette wurde die leicht gelbliche überstehende Lösung von in der Hauptsache Methylenchlorid abgezogen. Das verbleibende zähe, fadenziehende Öl wurde nunmehr mit 7 ml getrocknetem Methylenchlorid versetzt, 10 min. gerührt; nach Absitzen des Öles wurde das Methylenchlorid wieder mit einer Pipette abgezogen. Dieses Waschverfahren wurde noch 2 x wiederholt. Das nach dem ersten Waschen leicht gelbe, abgezogene Methylenchlorid war beim letzten Waschen farblos. Während der ganzen Prozedur wurde die Temperatur unterhalb -10°C gehalten. Trotzdem färbte sich das entstandene Reaktionsprodukt langsam laufend dunkler bis rotbraun.

Der Reaktionsrückstand wurde anschliessend 4 Stunden bei -10°C und 10^{-2}mmHg Hochvakuum-Destillation unterworfen und analysiert.

Schwefelbestimmung nach WURTZSCHMITT-Aufschluss:

Einwaage in mg	234,7
Auswaage als BaSO_4 :	211,1
in mg	
% S:	12,32

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	86,9
Auswaage als BaSO_4 in mg:	61,3
% S:	9,78

Chlorbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	137,4
Auswaage als AgCl in mg:	35,7
% Cl:	6,43

Da der theoretische Gesamtschwefelwert bei 13,07 % liegt, wurde angenommen, dass noch Methylenchlorid anhaftet und deshalb erneut das Produkt 3 Stunden einer HV-Destillation bei -10°C und 10^{-2} mmHg unterworfen. Eine erneute Analyse des verbleibenden Produktes ergab:

Schwefelbestimmung nach WURTZSCHMITT-Aufschluss:

Einwaage in mg:	138,2	
Auswaage als BaSO_4 in mg:	132,3	
% S:	13,16	13,07 (theor. S-Gehalt)

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	223,1
Auswaage als BaSO_4 in mg:	171,7
% S:	10,60

Chloridbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	99,0
Auswaage als AgCl in mg:	24,4
% Cl:	6,10

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit monomeren Adipinsäureanhydrid in Methylenchlorid scheidet sich ein Produkt aus, das nach Abzug des noch anhaftenden Methylenchlorids durch Hochvakuum-Destillation in den Analysen und Eigenschaften einem Mischanhydrid aus Salzsäure, Schwefelsäure und Adipinsäure entspricht.

Versuch 27:

Zweck: Reinigung des bei Versuch 26 entstandenen Reaktionsproduktes.

Durchführung: Da eine Reinigung des Produktes durch Hochvakuum-Destillation ausscheidet (siehe Versuch 25), wurde mit verschiedenen trockenen Lösungsmitteln eine Reinigung versucht. Mit getrocknetem Äther liess sich ein Teil des Reaktionsproduktes herauslösen. Der Reaktionsrückstand wurde mit 10 ml abs. Äther versetzt, gerührt und die ätherische Lösung abdekandiert. Der abdekandierte Äther war leicht gelblich gefärbt. Die Extraktion mit Äther wurde noch 3 x wiederholt, wobei die ätherische Lösung sich aufhellte und die letzte abdekandierte Lösung farblos war. Im Kolben verblieb ein ätherunlöslicher geringer Teil, der nach Hydrolyse mit Wasser weder eine Cl- noch eine SO_4 -Fällung gab. Er war lackartig nach Abzug des anhaftenden Äthers dunkelbraun, stark sauer, leicht löslich in Wasser und in Aceton.

Der in Äther gelblich lösliche Anteil des Reaktionsproduktes wurde nach Abziehen des Äthers untersucht. Der gelbe, feste, die Augen reizende Rückstand wurde immer unter 10°C gehalten. Er war in Wasser langsam löslich, unter Blasenentwicklung, die sich beim Aufsteigen im Wasser auflösten, (entstehende HCl) und unter Bildung von Adipinsäure deren Schmelzpunkt zu 149° (theor. 150°) bestimmt wurde, die sich langsam in Wasser löst. Er war in Eisessig löslich und stark mineralsauer.

Eine Analyse ergab:

Schwefelwert nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	88,6
Auswaage als BaSO_4 in mg:	81,1
% S:	12,58

Schwefelwert nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	67,4
Auswaage als BaSO_4 in mg:	61,0
% S:	12,44

Chlorbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	67,2
Auswaage als AgCl in mg:	23,0
% Cl:	8,48

Beim Stehen unter Feuchtigkeitsausschluss bei Zimmertemperatur, wurde eine stetige, mässige HCl-Entwicklung beobachtet, die unterhalb -20°C verschwand.

Ergebnis: Durch Ausäthern lässt sich das Reaktionsprodukt in ein chloridfreies Zersetzungsprodukt und in das Mischanhydrid zerlegen. Es lassen sich Lösungen von

Mischanhydrid in Äther herstellen. Das sich primär bildende 3-er-Mischanhydrid geht unter HCl-Abspaltung, wahrscheinlich nach Gleichung 39 in ein höher cyclisches Polymerprodukt über.

Versuch 28:

Zweck: Analogieversuch zu Versuch 26

Durchführung: Auf gleiche Art wurden die gleichen Mengen an monomere-m Adipinsäureanhydrid und Chlorschwefelsäure umgesetzt. Auch hier schied sich nach kurzer Zeit ein öliges, gelbes Produkt aus, obwohl beide Ausgangspartner in Methylenchlorid löslich sind. Die Abscheidung des Öles kann durch stärkere Unterkühlung auf -50°C verbessert werden, das zeigt, dass eine geringe Menge des Öles in Methylenchlorid löslich ist.

Das abgeschiedene Öl wurde analog Versuch 26 gewaschen. Die Analyse nach 7 stündigem Abziehen des Methylenchlorids am Hochvakuum und Zimmertemperatur ergab:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	277,6	160,4
Auswaage als BaSO_4 in mg:	244,9	149,2
% S:	12,15	12,78

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	148,4
Auswaage als BaSO_4 in mg:	103,1
% S:	9,53

Chloridbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	198,6
Auswaage als AgCl in mg:	76,1
% Cl:	9,48

Beim Stehen des Waschmethylenchlorids bei Zimmertemperatur schied sich nach einigen Stunden eine geringe Menge an braunem Öl ab. Ein Teil des leicht bräunlichen, sehr zähen, Fäden ziehenden Produktes wurde 3 mal mit absolutem Äther extrahiert. Der verbleibende geringe Rest an lackartigem, braunem Produkt zeigte nach Hydrolyse keine SO_4 oder Cl-Fällung mehr. Es ist gut in H_2O löslich. Eine Schwefelbestimmung nach Aufschluss ergab:

Einwaage in mg:	59,5
Auswaage als BaSO_4 in mg:	52,0
% S:	12,02

Der ätherlösliche Teil war nach Abzug des Äthers im Vakuum leicht gelb, und fest.

Die Analyse ergab:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	65,5
Auswaage als BaSO_4 in mg:	60,6
% S:	12,72

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	88,8
Auswaage als BaSO_4 in mg:	67,9
% S:	10,52

Chloridbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	70,5
Auswaage als AgCl in mg:	13,6
% Cl:	4,77

Ein weiterer Teil des Methylenchlorid unlöslichen Produktes wurde ebenfalls vorsichtig mit absolutem Äther ausgezogen, jedoch in geringerer Konzentration gehalten. Die Lösung blieb farblos. Nach Abzug des Äthers im Hochvakuum ergab die Analyse des verbleibenden leicht gelben Produktes.

Schwefelwert nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	53,4
Auswaage als BaSO_4 in mg:	44,7
% S:	11,48

Chloridwert nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	109,0
Auswaage in mg als AgCl :	30,3
% Cl:	6,88

Ergebnis: Die Reaktion führte analog Versuch 26 zu einem in Methylenchlorid schwerlöslichen Produkt, dessen Untersuchung zu den gleichen Ergebnissen wie bei Versuch 26/27 führten. Je nach Dauer der Aufarbeitung und deren Temperaturen schwankt der Cl-Wert des Produktes infolge der verschiedenen Mengen an abgespaltenem HCl .

d) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Pimelinsäureanhydrid

Versuch 29:

Zweck: Darstellung von Pimelinsäureanhydrid

Durchführung: In einem 250 ml Kolben wurden 25 g Pimelinsäure mit 75 ml Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang am Rückfluss unter Feuchtigkeitsausschluss gekocht. Dabei trat eine leichte Gelbfärbung ein.

Anschliessend wurde die entstandene Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum abgezogen und schliesslich das nunmehr bei Zimmertemperatur feste Produkt noch 3 Stunden am Hochvakuum bei 100°C Badtemperatur behandelt. Das erhaltene braune feste Produkt wurde mehrmals mit heissen Benzol ausgezogen und so das entstandene Anhydrid herausgelöst. Die Lösung wurde eingedickt und nach Abkühlen mit getrockneten Ligroin versetzt. Dabei scheidet sich ein gelbes Öl ab, das bei ständigem Rühren zu festen Kristallen erstarrt. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} , $CaCl_2$ und Paraffin getrocknet. Der Schmelzpunkt des Produktes wurde zu 55°C (Lit. 55°C) bestimmt.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Pimelinsäure mit Essigsäureanhydrid wurden 16 g Pimelinsäureanhydrid erhalten.

Versuch 30:

Zweck: Umsetzung von Pimelinsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure.

Durchführung: In der Standardapparatur wurden 3,7 g nach Versuch 29 hergestelltes Pimelinsäureanhydrid in 30 ml trockenen Methylenchlorid gelöst und auf -20°C gekühlt. Nun wurde unter Rühren äquivalente Menge (1,715 ml) Chlorschwefelsäure zugetropft. Dabei trat bereits bei den ersten Tropfen Gelbfärbung auf, die allmählich in erdbraun überging. Es schied sich kein Öl ab, auch nicht nach 3 Stunden bei -50°C. Nun wurde auf -10°C gegangen und das Methylenchlorid im Vakuum abgezogen. Es verblieb eine gelbbraune zähe Masse, die nun 3 Stunden am Hochvakuum von 10^{-2} mmHg und 0°C destilliert wurde. Das erhaltene Produkt war in Wasser und in Äther mit schön violetter Farbe löslich. Es gab bei Zimmertemperatur laufend HCl ab.

Schwefelwert nach Anschluss:

Einwaage in mg:	188,5
Auswaage als $BaSO_4$ in mg:	139,2
% S:	10,14

Schwefelwert nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	210,6
Auswaage als BaSO_4 in mg:	111,4
% S:	7,26

Chlorwert nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	318,3	217,3
Auswaage als AgCl in mg:	104,7	72,5
% Cl:	8,13	8,24

Ein Teil wurde in absolutem Äther aufgelöst, wo er sich nahezu vollkommen löste. Nach Filtration und nach Abziehen des Äthers im Vakuum wurde das verbleibende rotbraune Produkt erneut analysiert:

Schwefelwert nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	107,5
Auswaage als BaSO_4 in mg:	77,1
% S:	9,85

Schwefelwert nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	49,7
Auswaage als BaSO_4 in mg:	14,6
% S:	4,05

Chlorwert nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	65,6	106,4
Auswaage als AgCl in mg:	12,8	20,4
% Cl:	4,83	4,74

Ergebnis: Chlorschwefelsäure setzt sich mit polymerem Pimelinsäureanhydrid analog um wie mit Adipinsäureanhydrid.

e) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Korksäureanhydrid

Versuch 31:

Zweck: Darstellung des polymeren Korksäureanhydrid.

Durchführung: Es wurden 50 g Korksäure und 150 ml Essigsäureanhydrid fünf Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wurden am Hochvakuum alle flüchtigen Bestandteile (Essigsäureanhydrid) abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals mit heissem Benzol ausgezogen, das Korksäureanhydrid mit Petroläther gefällt, abfiltriert und getrocknet.

Das leicht braune Pulver hat einen Schmelzpunkt von $53 - 55^{\circ}\text{C}$. Zur Reinigung wurde es in Methylenchlorid gelöst, mit Aktivkohle kurz aufgeköcht und abfiltriert. Anhaftendes Methylenchlorid wurde am Vakuum abgezogen. Die Farbe war nun etwas aufgehellt. Der Schmelzpunkt lag bei 58°C .

Ergebnis: Aus Korksäure wurde durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid, Korksäureanhydrid in einer Ausbeute von 15,2 g reines entsprechend 34 % der Theorie erhalten.

Versuch 32:

Zweck: Umsetzung von Korksäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure im Methylenchlorid.

Durchführung: In der exakt getrockneten Apparatur nach Seite 9 wurden 10g (0,064 Mol) nach Versuch 31 dargestelltes Korksäureanhydrid im 20 ml trockeneren Methylenchlorid auf -20°C gekühlt. Nun wurden 3,35 g (0,05 Mol) Chlorschwefelsäure, gelöst im 5 ml Methylenchlorid, langsam zugetropft. Nach der Zugabe der Chlorschwefelsäure war das Reaktionsgemisch leicht gelb und homogen. Das Reaktionsgemisch wurde nun langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Nach etwa 1 Stunde schied sich ein leicht braunes Öl ab, während die überstehende Methylenchloridlösung leicht gelb blieb. Sie wurde abdekandiert. Bei Zugabe von etwas Wasser zu einer Probe dieser Lösung schied sich ein weisses Pulver dessen Schmelzpunkt 140°C ergab, Korksäure, aus (theo. $F = 142^{\circ}\text{C}$). Der ölige Rückstand wurde nunmehr 6 x mit je 5 ml Methylenchlorid ausgewaschen bis aus den Waschmethylenchlorid bei Wasserzugabe keine Korksäure mehr ausgeschieden wurde. Nun wurde der Rückstand analysiert.

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	295,6
Auswaage in mg als BaSO_4 :	213,0
% S:	9,90

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	242,5
Auswaage als BaSO_4 in mg:	88,3
% S:	5,00

Chlorbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	208,5
Auswaage als AgCl in mg:	31,0
% Cl:	3,69

Der Rückstand wurde nun mit Äther behandelt, wobei sich der grösste Teil löst. Es wurde noch 2 x mit abs. Äther ausgezogen und der verbleibende ätherunlösliche Teil, der zäh, dunkelbraun und stark mineralsauer war, sich in Wasser leicht löst, nach Hydrolyse keine Cl- und keine SO_4 -Fällung zeigte auf Gesamtschwefel analysiert.

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	68,8
Auswaage in mg als BaSO_4 :	54,8
% S:	10,95

Der in Äther mit leicht gelblicher Farbe lösliche Teil des Reaktionsrückstandes wurde am Hochvakuum von Äther befreit. Er war fest, zäh, leicht hellgelb und gab laufend HCl ab. Die Analyse des noch nach Äther riechenden Produktes ergab:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	115,4
Auswaage in mg als BaSO_4 :	58,9
% S:	7,01

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	135,1
Auswaage als BaSO_4 in mg:	41,5
% S:	4,22

Chlorbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	136,1
Auswaage als AgCl in mg:	21,0
% Cl:	3,82

Mineralsäuretitler:

Einwaage in mg:	94,5
Verbrauch an ml Na-acetat-	
lösung (20 mg/ml)	1,375
Titer: ml n/10 Na-Acetat:	3,55

Gesamt-Säuretitler:

Einwaage in mg:	146,80
Verbrauch an ml Na-OH:	13,72
Titer ml n/10 NaOH:	9,34

Beim Versetzen mit H_2O scheidet sich Korksäure ab.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung:

Einwaage in mg:	4,030
Auswaage als H_2O in mg:	5,490
% C:	37,17
% H:	6,47

Ergebnis: Chlorschwefelsäure reagiert mit polymeren Korksäureanhydrid exotherm nach Gleichung 43 zu dem Säurechlorid der Korkacylschwefelsäure, das sich analog dem Reaktionsprodukt aus Versuch 26 zum Teil in das Sulfosäurechlorid der Korksäure umlagert bzw. zersetzt, wobei auch hier eine Reaktion nach Gleichung 44 angenommen werden darf, bei der unter HCl -Abspaltung ein polymeres Produkt entsteht.

6. Reaktionen von Chlorschwefelsäurederivaten mit Essigsäureanhydrid.

a) Umsetzung von Chlorschwefelsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid.

Versuch 33:

Zweck: Herstellung von Chlorschwefelsäuremethylester 37).

Durchführung: Von einem 500 ccm Dreihalsschliffkolben trug der erste Hals einen Tropftrichter, der seinerseits ein CaCl_2 -Röhrchen zum Schutze gegen Luftfeuchtigkeit aufgesetzt bekommen hatte. Auf dem zweiten Hals war eine Schliffkapillare aufgesteckt, durch die mit CaCl_2 vorgetrocknete Luft in den Kolben eingesaugt werden konnte. Am dritten Hals war ein Schliffrohr angebracht, das zur Wasserstrahlpumpe führte.

In diesem Kolben wurde mit Hilfe eines Tri/CO_2 -Bades 1 Mol (135 g = 81 ml) Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf -30°C gekühlt. Aus dem Tropftrichter wurden 1,05 Mol (33,6 g = 37,5 ml) trockenes Methanol so langsam zugetropft, dass die Badtemperatur nie -20°C überstieg. Während des ganzen Reaktionsablaufes wurde laufend Luft hindurchgesaugt. Ein zusätzliches mechanisches Rühren wurde dadurch überflüssig. Die Reaktion setzte sofort unter HCl -Entwicklung nach (45) ein.

Nachdem alles Methanol zugetropft war, liess man das Reaktionsgemisch unter weiterem Hindurchleiten von Luft auf Zimmertemperatur kommen. Dann wurde der Ester darauf am Wasserbad am Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ergebnis: 1 Mol Sulfurylchlorid und 1,05 Mol Methanol ergaben nach der Gleichung (44) 60 g (0,46 Mol) Chlorschwefelsäuremethylester vom Siedepunkt

34°C/14 mmHg. Diese Ausbeute entspricht 46 % der Theorie.

Versuch 34:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid.
Durchführung: Im 100 ccm Kölbchen der Standardapparatur nach Seite 9 legte man 0,3 Mol (28,6 ml) Essigsäureanhydrid vor. Dies kühlte man auf -20°C herab und liess 0,1 Mol (8,83 ml) nach Versuch 33 hergestellten Chlorschwefelsäuremethylester langsam zutropfen, wobei das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührer ständig gerührt wurde. Bei Anlegen eines Hochvakuumms von 10^{-2} mmHg bei -20°C konnte man noch kein Abdestillieren eines Reaktionspartners beobachten. Auch bei einem Versuch der HV-Destillation bei Zimmertemperatur stellte man lediglich ganz geringe Mengen eines Destillates fest. Deshalb wurde das Gemisch insgesamt 8 Stunden lang bei Normaldruck auf 40 bis 60°C erhitzt, wobei jeweils nach einer Stunde auf 0 bis 10°C gekühlt und am HV von 10^{-2} mmHg kurz destilliert wurde. Nach dieser Zeit war der Rückstand chloridfrei. Er hatte sich dunkelrot gefärbt. Nun wurde er fünfmal mit je 50 ml Ligroin ausgeschüttelt, um das nicht umgesetzte Essigsäureanhydrid herauszulösen. Nach Lösen des Rückstandes in Aceton und Reinigen von Zersetzungsprodukten mittels Aktivkohle zeigte er nach Abdestillieren des Acetons eine merkliche Aufhellung. Er war jetzt gelb bis orange und zähflüssig.

Das in den Kühlfallen kondensierte Destillat wurde in der Mikrokolonnen (siehe Seite 10) fraktioniert. Die Hauptmenge (7,5 g) ging dabei bei 51 bis 52°C über und erwies sich somit als Acetylchlorid. Das entspricht einer Ausbeute an Acetylchlorid von 95 % der nach (45) theoretisch möglichen Menge.

Analyse des Rückstandes:

1. Durch Hydrolyse konnte kein S-Gehalt festgestellt werden. Auch nach 8 stündigem Rückflusskochen des Rückstandes mit BaCl_2 in salzsaurer Lösung wurde nur sehr wenig Hydrolyse-Schwefel erhalten.

2. Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

$$\text{a) } 211,6 \text{ mg} = 276,1 \text{ mg BaSO}_4 = 17,95 \% \text{ S}$$

$$\text{b) } 204,9 \text{ mg} = 270,0 \text{ mg BaSO}_4 = 18,03 \% \text{ S}$$

3. Mineralsäuretitration:

$$100 \text{ mg} = 4,58 \text{ ml } 0,1 \text{ n Naac.-Lösung}$$

Ergebnis: Bei einer Temperatur von -20°C war noch keine Reaktion des Chlorschwefelsäuremethylesters zu beobachten. Erst bei Zimmertemperatur trat eine geringe Umsetzung ein, wobei bei 10^{-2} mmHg Acetylchlorid abdestillierte. Nach

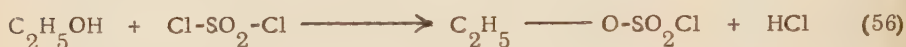
8 Stunden bei +50°C war die Umsetzung beendet. Die Acetylchloridmenge (7,5 g) betrug 95 % der Theorie. Die Analyse des Rückstandes lässt vermuten, dass das nach Gleichung (45) primär entstandene Produkt sich durch die beim Versuch angewandte Temperatur vollständig in einen Halbester der Sulfoessigsäure (46) umgelagert bzw. zersetzt hat.

b) Umsetzung von Chlorschwefelsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (37).

Versuch 35:

Zweck: Herstellung von Chlorschwefelsäureäthylester (37).

Durchführung: In der gleichen Apparatur und unter denselben Bedingungen wie bei Versuch 33 setzte man 1 Mol (81 ml) Sulfurychlorid mit 1,05 Mol (43,3 ml) Äthylalkohol um. Die Reaktion erfolgte analog der bei der Herstellung des Chlorschwefelsäuremethylesters:



Nachdem alles Äthanol zugetropft war, liess man das Reaktionsgemisch unter weiterem Hindurchleiten von Luft auf Zimmertemperatur kommen, dann wurde der Ester darauf im Wasserbad am Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ergebnis: Es wurden 89,5 g (0,62 Mol) Chlorschwefelsäureäthylester vom Siedepunkt 51°C/14 mmHg erhalten. Die Ausbeute entspricht 62 % der Theorie.

Versuch 36:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid.

Durchführung: 0,3 Mol (28,6 ml) Essigsäureanhydrid wurden im 100 ccm Reaktionskolben der Apparatur nach Seite 17 vorgelegt und auf -20°C herabgekühlt. Unter Rühren liess man dann 0,1 Mol (11,45 ml) nach Versuch 35 hergestellten Chlorschwefelsäureäthylester langsam zutropfen. Es trat dabei keinerlei Gas- oder Wärmeentwicklung auf. Auch beim Anlegen eines Hochvakuum von 10^{-2} mmHg bei Zimmertemperatur wurde noch kein Abdestillieren eines Reaktionsproduktes beobachtet. Deshalb erhitzte man das Reaktionsgemisch bei Normaldruck 6 Stunden lang auf 45 bis 60°C, wobei man nach jeweils einer Stunde auf Zimmertemperatur abkühlte und zum Destillieren des während dieser Zeit gebildeten Acetylchlorids ein Vakuum von 10^{-2} anlegte. Nach dieser Zeit war der Rückstand chloridfrei und braunrot. Er wurde fünfmal mit Ligroin gewaschen und seine Lösung in Aceton mit Aktivkohle gereinigt.

Nach Abdestillieren des Acetons war der Rückstand hellgelb und zähflüssig.

Analyse des Rückstandes:1. Keine Sulfatfällung nach Hydrolyse.

Nach 6 stündigem Rückflusskochen des Rückstandes mit BaCl_2 in salzsaurer Lösung wurde nur eine sehr geringe Menge an BaSO_4 erhalten. (unter 1 % S).

2. Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

$$138,1 \text{ mg} = 160,6 \text{ mg} = 15,98 \% \text{ S}$$

3. Mineralsäuretitration:

$$100 \text{ mg} = 4,47 \text{ ml } 0,1 \text{ n Naac. -Lösung}$$

Das in den Kühlfallen kondensierte Destillat ergab nach Fraktionierung 7,80 g Acetylchlorid entsprechend 100 % der Theorie.

Ergebnis: Analog dem Chlorschwefelsäuremethylester setzt sich der Chlorschwefelsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid erst bei 50 - 60°C quantitativ zu Acetylchlorid (7,88 g) und Acetylester um. Der primär entstehende Acetylschwefelsäureäthylester lagert sich durch die bei der Reaktion notwendige Temperatur um bzw. zersetzt sich vollkommen 14).

c) Umsetzung von Chlorschwefelsäuretrimethylsilylester mit Essigsäureanhydrid.

Versuch 37:

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäuretrimethylsilylester mit Essigsäureanhydrid.

Ausführung: 0,10 Mol (18,85 g) frisch destillierter Chlorschwefelsäuretrimethylsilylester 38) wurden in der getrockneten Standardapparatur auf -40°C gekühlt. Unter ständigem Rühren wurden 0,20 Mol (20,42 g) Essigsäureanhydrid zügig zugetropft. Nun wurde ein Vakuum von 10^{-2} mmHg angelegt. Dabei wurde bereits ein sehr geringes Abdestillieren beobachtet. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde langsam auf 20°C gebracht, wobei das Abdestillieren rasch stärker wurde. Das Gemisch blieb farblos. Um das Produkt chloridfrei zu bekommen, wurde die Temperatur bis auf 45°C erhöht und insgesamt 4 Stunden lang destilliert bei 10^{-2} mmHg. Nunmehr war der leicht gelbliche feste Rückstand chloridfrei. Beim Versetzen mit H_2O wurde das Produkt farblos unter starker Erwärmung. Das in den Kältefallen kondensierte Destillat ergab nach Fraktionierung 7,65 g Acetylchlorid entsprechend 98,2 % der theoretisch möglichen Menge.

Eine Analyse des mineralisauren Reaktionsrückstandes ergab:

Schwefelwert nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	157,5	102,9
Auswaage als BaSO_4	157,9	106,6
% S:	13,78	14,2

Schwefelwert nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	231,0	197,2
Auswaage als BaSO_4 in mg:	42,3	36,8
% S:	2,52	2,56

Siliziumbestimmung:

Einwaage in mg:	118,1
Auswaage als SiO_2 in mg:	25,3
% Si	10,0

C - H - Analyse:

Einwaage in mg:	4,321
Auswaage als CO_2 in mg:	3,160
Auswaage als H_2O in mg:	1,600
% C:	19,96
% H:	4,15

Ein Teil des Reaktionsrückstandes wurde erneut bei 10^{-2} mmHg und $56 - 60^\circ\text{C}$ 3 Stunden destilliert. Das Produkt wurde rotbraun, ergab nach Hydrolyse keine Cl^- und keine SO_4 -Fällung mehr. Eine erneute Analyse des Produktes ergab:

Schwefelwert nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	214,5
Auswaage als BaSO_4 in mg:	236,2
% S:	15,15

Silizium-Bestimmung:

Einwaage in mg:	201,6
Auswaage als SiO_2 in mg:	89,7
% Si:	11,3

C - H - Analyse:

Einwaage in mg:	5,090
Auswaage als CO_2 in mg:	4,300
Auswaage als H_2O in mg:	2,520
% C:	23,050
% H:	5,540

Ergebnis: Chlorschwefelsäuretrimethylsilylester setzt sich mit Essigsäureanhydrid exotherm nach Gleichung (48) um, wobei das entstehende Acetylchlorid in einer Ausbeute von 98,2 % erhalten wurde. Das primär erhaltene Acylschwefel-

säuretrimethylsilylester-Produkt zersetzt sich bei Temperaturen über 0°C .

d) Umsetzung von Dimethylchlorsilylschwefelsäurechlorid mit Essigsäureanhydrid

Versuch 38:

Zweck: Umsetzung von Dimethylchlorsilylschwefelsäurechlorid mit Essigsäureanhydrid.

Ausführung: In der getrockneten Standardapparatur wurden 0,1 Mol (20,9 g) frisch destilliertes Dimethylchloridsilylschwefelsäurechlorid auf -30°C gekühlt. Nun wurden unter Rühren langsam 0,3 Mol (30,63 g) Essigsäureanhydrid zugetropft. Anschliessend wurde die Temperatur auf -10°C erhöht. Das Reaktionsgemisch war weiss kristallin. Beim Anlegen von Vakuum (9 mmHg) wurde ein starkes Destillieren beobachtet. Die Destillation wurde 5 Stunden bei -10°C und 9 mmHg fortgeführt. Das noch weisse kristalline Reaktionsprodukt war stark chloridhaltig. Es wurde deshalb erneut bei 20°C und 3 mmHg 3 Stunden destilliert. Nunmehr war ein Teil der Kristalle geschmolzen. Das Kristallgemisch war jedoch noch nicht chloridfrei. Deshalb wurde nochmals 2 Stunden bei 20°C und 3 mmHg destilliert. Das nunmehr vollkommen flüssige leicht gelbliche Reaktionsprodukt war chloridfrei und gab nach Hydrolyse eine starke SO_4 -Fällung. In Wasser löste es sich nach kurzer Zeit unter Zersetzung, in Eisessig löste es sich langsam und in Tetrachlorethlenstoff war es unlöslich. Es war stark mineralsauer und gab auch nach Aufschluss keine Chloridfällung mehr. Die Analyse ergab:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	248,4
Auswaage in mg als BaSO_4 :	200,7
% S:	11,12

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	99,0
Auswaage in mg als BaSO_4 :	11,2
% S:	1,55

- H - Analyse:

Einwaage in mg:	4,500
Auswaage in mg als CO_2 :	3,700
Auswaage in mg: als H_2O :	1,620
% H:	4,03
% C:	22,44

Silizium-Analyse:

Einwaage in mg:	10,066
Auswaage in mg als SiO_2 :	2,110
% Si:	9,79

Mineralsäuretitel:

Einwaage in mg:	230,0
Verbrauch an ml Titerlösung (20 ml Na-acetat/ml):	5,04
Titer in ml n/10 Na-acetat-lösung pro 100 mg Einwaage:	5,34

Gesamt-Säure-Titer:

Einwaage in mg:	116,4
Verbrauch an ml n/10 NaOH:	12,67
Titer in ml n/10 NaOH pro 100 mg Substanz	10,88

Ein Teil des Reaktionsrückstandes wurde bei 0,1 mmHg und 70°C behandelt. Bei anfänglichen Sieden wurde der Rückstand erst gelb, dann rötlich bis tiefrot, sehr zähflüssig, lange Fäden ziehend und war mineralsauer. Das bei dieser Destillation entstehende Destillat waren weisse blättchenartige Kristalle ($F = 15^\circ\text{C}$) ($K_p: 125 - 127^\circ\text{C}$) die kein Hydrolyse Cl^- und kein SO_4 gaben und Si frei waren.

Eine Fraktionierung des bei der Reaktion entstandenen und in den Kältefallen kondensierten Destillates ergab eine Acetylchloridmenge von 15,8 g nach nochmaliger Fraktionierung ergaben sich 15,4 g reines Acetylchlorid entsprechend 98,2 % der Theorie auf das Gesamtchlor des Ausgangsproduktes bezogen.

7. Reaktionen von Halogenschwefelsäure mit substituierten Carbonsäureanhydriden

a) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Trifluoressigsäureanhydrid

Versuch 39:

Zweck: Umsetzung von Trifluoressigsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure.

Ausführung: In der Standardapparatur (siehe Seite 17) wurden (0,2 Mol) frisch destilliertes Trifluoressigsäureanhydrid auf -20°C gekühlt und unter ständigem Rühren 11,6 g (0,1 Mol) Chlorschwefelsäure zügig zugetropft. Die Partner mischen sich ohne sichtbare Reaktion. Das Gemisch wurde langsam auf Zimmertemperatur gebracht und schliesslich 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. In den vorgeschalteten Kühlfallen wurden nur 2 - 3 Tropfen leicht flüchtiges Destillat erhalten. Bei

Versuch 41:

Zweck: Umsetzung von Trimethylelessigsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure in Methylenchlorid.

Durchführung: In der Apparatur nach Seite 17 wurden 17,1 g (0,092 Mol) nach Versuch 40 dargestelltes Trimethylelessigsäureanhydrid in 25 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und auf -20°C gekühlt. Nun wurden unter stetigem Rühren 5,5 ml (0,082 Mol) Chlorschwefelsäure in 5 ml Methylenchlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch blieb farblos. Beim vorsichtigen Anlegen von Vakuum trat seifenlaugeartiges Schäumen auf. Die Badtemperatur wurde auf -10°C gebracht und 2 Stunden bei 3 mmHg destilliert. Das Reaktionsgemisch war noch farblos. Langsam wurde nun auf Zimmertemperatur gegangen und weitere 5 Stunden bei 10^{-2} mmHg destilliert. Der Rückstand schäumte während der ganzen Zeit stark seifenlaugeartig. Er war noch immer farblos, honigartig, chloridfrei, in H_2O und Essigsäure löslich, stark mineralsauer, in absolutem Äther unlöslich und gab nach Hydrolyse eine starke SO_4 -Fällung. Die Analyse des Rückstandes ergab:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	160,4
Auswaage als BaSO_4 in mg:	182,7
% S:	15,65

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	150,9	185,3
Auswaage als BaSO_4 in mg:	82,0	102,8
% S:	7,48	7,56

Mineralsäuretitler:

Einwaage in mg:	129,9
Verbrauch an ml Na-acetatlösung (20 ml/ml):	2,26
Titer: in ml n/10	
Na-acetat	4,87

Gesamtsäuretitler:

Einwaage in mg:	174,7
vorgelegte n/10 NaOH in ml:	26,75
zurücktitriert mit N=10 HCl	
gen Phenolphthalein	9,81
Titer in ml n/10 NaOH:	9,73

Die wässrige Lösung schlägt von sauer farblos nach gelb in alkalischen um. Der Rückstand wurde nun abermals 10 Stunden bei 40 - 45°C und 10^{-2} mmHg behandelt. Er war nunmehr zähflüssig und leicht gelb.

Die Analyse ergab:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	125,8
Auswaage als BaSO_4 in mg:	191,9
% S:	20,97

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	93,3
Auswaage als BaSO_4	30,0
% S:	4,43

Nach weiterer 8-stündiger Behandlung bei 80°C und 10^{-2} mmHg ergab die Analyse:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	160,4
Auswaage als BaSO_4 in mg:	251,1
% S:	21,56

Der Rückstand ergab nunmehr nach Hydrolyse keine SO_4 -Fällung mehr. Das in den Kältefallen kondensierte Destillat wurde sorgfältig fraktioniert und folgende Fraktionen erhalten:

I. Fraktion:	46 - 56°C	Methylenchlorid
II. Fraktion:	98 - 108°C	Pivalinoylchlorid 8,3 g
	theor. 102-106°C	

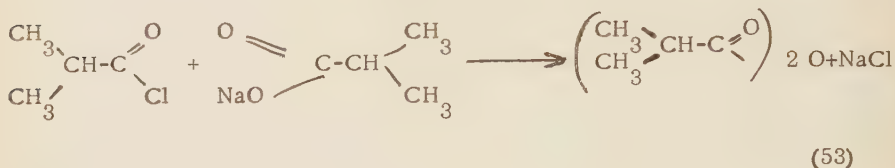
Ergebnis: Chlorschwefelsäure setzt sich mit Trimethylelessigsäureanhydrid exotherm um nach Gleichung 52, wobei Pivalinoylchlorid in einer Ausbeute von 84,4 % und primär Pivalinoylschwefelsäure entsteht. Die Pivalinoylschwefelsäure zerfällt bei Zimmertemperatur bereits teilweise und zersetzt sich bei 80°C nach einigen Stunden vollkommen, obwohl hier eine Umlagerung zur Sulfosäure kaum angenommen werden kann.

(In einem analogen Versuch wurden die obigen Ergebnisse bestätigt.) Das entstandene Pivalinoylchlorid wurde durch den Kp. und durch das Infrarotspektrum (Seite: 55) identifiziert.

c) Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Isobuttersäureanhydrid.

Darstellung von Isobuttersäureanhydrid:

Nach der Notiz von J.B. CONN, G.B. KISTIAKOWSKY, R.M. ROBERTS und E.A. SMITH 41) lässt sich Isobuttersäureanhydrid durch Umsetzung von Isobuttersäurechlorid mit Natriumisobutyrat nach



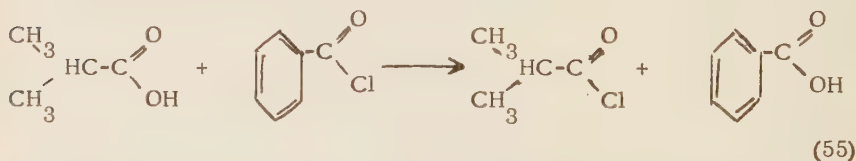
darstellen.

Versuch 42:

Zweck: Darstellung von Isobuttersäurechlorid nach H.C. BROWN 42).

Durchführung: In einem Kolben mit Fraktionierkolonne werden 19,9 g (0,23 Mol) Isobuttersäure mit 47 g (0,33 Mol) Benzoylchlorid zum Sieden erhitzt. Das Säurechlorid destilliert langsam ab. Man lässt die Temperatur am Kolonnenkopf zweckmässig nicht über die Siedetemperatur des Säurechlorids steigen. Das erhaltene Produkt wird fraktioniert. Der Siedepunkt des erhaltenen Isobuttersäurechlorids war 90 - 92°C/769 mmHg.

Die Reaktion verläuft nach Gleichung



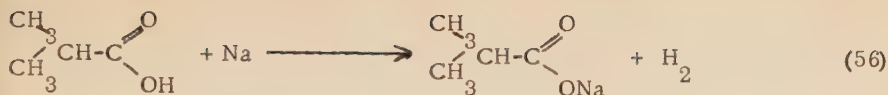
Von dem erhaltenen Endprodukt wurde eine Infrarot-Spektrum aufgenommen.
(Seite: 60)

Ergebnis: Nach obigen Verfahren wurden 29,6 g entsprechend 52 % der Theorie an Isobuttersäurechlorid erhalten.

Versuch 43:

Zweck: Darstellung von Natriumisobutyrat.

Ausführung: Um bei Darstellung des Natriumisobutyrats jegliche Wasserbildung auszuschliessen, wurde Isobuttersäure mit der stöchiometrischen Menge an metallischem Natrium umgesetzt nach:



11,5 g (0,13 Mol) Isobuttersäure wurden mit 3,9 g Na versetzt. Das Na löst sich in nicht allzu stürmischer Reaktion unter Wasserstoffentwicklung auf, nach Abkühlung auf 10°C kristallisierte das Na-Salz der Isobuttersäure aus. Es wurde kurze Zeit im Vakuum auf 80°C erhitzt.

Ergebnis: Es wurden 10,8 g entsprechend 75 % der Theorie an Na-Isobutytrat erhalten.

Versuch 44:

Zweck: Darstellung von Isobuttersäureanhydrid

Durchführung: In einem 50 ml Kolben wurden 9 g des nach Versuch 42 gewonnenen Säurechlorids mit 10,8 g (1,5 g Überschuss) des nach Versuch 43 erhaltenen Na-Butyrats 2 Stunden unter leichtem Erwärmen gerührt. Das entstehende NaCl schied sich in sehr feiner Verteilung aus und liess sich nicht filtrieren. Daher wurde die Flüssigkeit abgezogen und anschliessend fraktioniert. Das Isobuttersäureanhydrid ging bei 90 - 92°C mm Hg über.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Na-Isobutytrat mit Isobuttersäurechlorid wurde Isobuttersäureanhydrid (7,8 g entsprechend 52 % der Theorie) erhalten.

Versuch 45:

Zweck: Umsetzung von Isobuttersäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure.

Durchführung: In der getrockneten Standardapparatur (siehe Seite 17) wurden 2,8 g (0,017 Mol) nach Versuch 44 dargestelltes Isobuttersäureanhydrid auf -20°C gekühlt und unter ständigem Rühren 1 ml (1,75 g = 0,015 Mol) Chlorschwefelsäure innerhalb 2 Minuten zutropft.

Darauf wurde 2 Stunden bei -20°C gerührt. Nach 10 Minuten schieden sich weisse Kristalle ab. Nun wurde Vakuum von 0,5 mmHg angelegt und die Temperatur langsam auf 0°C gebracht.

Nach 3stündiger Destillation bei 0,5 mmHg und 0°C wurde das in den Kältefallen kondensierte Destillat fraktioniert.

Fraktion: 91 - 92°C

1,62 g Isobutyrylchlorid
(Kp. nach Lit. 42) 93°C

Das erhaltene Isobutyrylchlorid wurde durch sein Infrarotspektrum (siehe Seite 61) charakterisiert. Von dem nach Versuch 42 nach H.C. BROWN 42) dargestellten

Isobutyrylchlorid wurde ein Vergleichsspektrum gemacht. Es zeigte sich eine völlige Übereinstimmung der charakteristischen Säurechloridbanden. Bei dem obigen Versuch wurde schon bei einmaliger Fraktionierung ein reineres Produkt als das nach Versuch 42 nach H. C. BROWN 42) dargestellte erhalten. Der bei 0°C farblose, zähflüssige, bei -20°C jedoch feste Reaktionsrückstand hydrolysierte rasch an feuchter Luft unter Zerfließen. Er war chloridfrei. Die Schwefelanalysen ergaben:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	201,6
Auswaage als BaSO ₄ in mg:	170,1
% S:	11,6

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	173,6	80,1
Auswaage als BaSO ₄ in mg:	127,3	56,5
% S:	10,0	9,7

Der Reaktionsrückstand wurde erneut bei 20°C und 10⁻² mmHg 10 Stunden der Destillation unterworfen. Dabei wurde das Produkt gelb bis leicht rötlich. Eine Untersuchung des sehr zähflüssigen Rückstandes ergab nunmehr:

Schwefelbestimmung nach Aufschluss:

Einwaage in mg:	221,1
Auswaage als BaSO ₄ in mg:	198,9
% S:	12,37

Schwefelbestimmung nach Hydrolyse:

Einwaage in mg:	309,0
Auswaage als BaSO ₄ in mg:	164,1
% S:	7,47

Durch weitere Vakuumdestillation lässt sich das Produkt noch etwas konzentrieren. Die damit verbundene Umlagerung bzw. Zersetzung geht langsamer vor sich als bei den nicht verzweigten aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden.

Ergebnis: Isobuttersäureanhydrid reagiert mit Chlorschwefelsäure exotherm nach Gleichung 53 bei obigen Bedingungen quantitativ zu Isobutyrylchlorid und primär zu Isobutyrylschwefelsäure die sich analog früheren Beispielen umlagert bzw. zersetzt nach G. A. ELLIOTT 14). Durch die Besetzung der α -Stellungen des Essigsäureanhydrides durch 2 Methylgruppen wird das Primärprodukt etwas beständiger.

D. ZUSAMMENFASSUNG

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Existenzmöglichkeit gemischter Anhydride von Schwefelsäure und Carbonsäuren zu untersuchen.

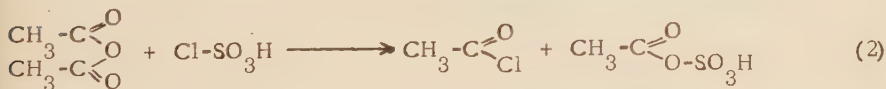
Zunächst wurden ältere Literaturangaben nachgearbeitet. Dabei stellte sich heraus, dass sowohl bei der Umsetzung von Nitrosylschwefelsäure mit Acetylchlorid, als auch bei der Umsetzung von Eisessig mit Chlorschwefelsäure zwar im Prinzip primär Acetylschwefelsäure gebildet wird, dass sich dieses Zwischenprodukt aber bei der Aufarbeitung in die stabile Sulfoessigsäure umlagert bzw. zersetzt.

Um diese unerwünschte Umwandlung zu unterbinden, wurde zunächst 100 %ige Essigsäure bei tiefen Temperaturen in geeigneten Lösungsmitteln mit Chlorschwefelsäure umgesetzt. Die beiden Partner reagieren bei tiefen Temperaturen nur träge mit einander nach Gleichung:



Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte lagert sich aber auch hier die Acetylschwefelsäure teilweise um.

Eine zufällige Beobachtung zeigte, dass die Reaktion zwischen Chlorschwefelsäure und Essigsäure viel leichter abläuft, wenn zu dem Reaktionsgemisch etwas Essigsäureanhydrid gegeben wird. Die Untersuchung dieses unerwarteten Befundes zeigte nun, dass Essigsäureanhydrid sehr viel leichter mit Chlorschwefelsäure reagiert als Essigsäure. Wird reines Essigsäureanhydrid mit Chlorschwefelsäure bei tiefen Temperaturen mit oder auch ohne Lösungsmittel zusammengebracht, dann reagieren die Partner bereits bei -65°C praktisch quantitativ miteinander nach



unter Bildung von Acetylchlorid und freier Acetylschwefelsäure. Die Acetylschwefelsäure lagert sich unter diesen Bedingungen nicht in Sulfoessigsäure um. Sie konnte so zum ersten Mal rein als Lösung in Essigsäureanhydrid erhalten werden. Sie lässt sich in Form farbloser, weisser Kristalle unterhalb -30°C isolieren, die allerdings noch Essigsäureanhydrid festhalten.

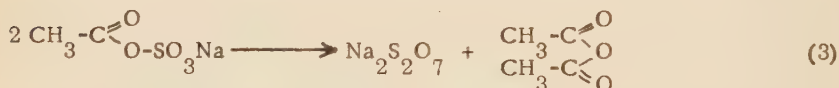
Für die Darstellung von Halogeniden organischer Säuren sind schon seit langem verschiedene Verfahren bekannt, wie etwa die Umsetzung der freien Säuren oder

deren Anhydride mit Phosphorhalogeniden, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosgen usw. Diesen Verfahren, die in der praktischen Durchführung manche Schwierigkeiten und Nachteile aufweisen, ist die Umsetzung von Carbonsäureanhydriden mit Chlorschwefelsäure weit überlegen. Man kommt unter einfachsten Bedingungen zu praktisch 100 %iger Ausbeute (bezogen auf Chlorschwefelsäure) an sehr reinen Säurehalogeniden.

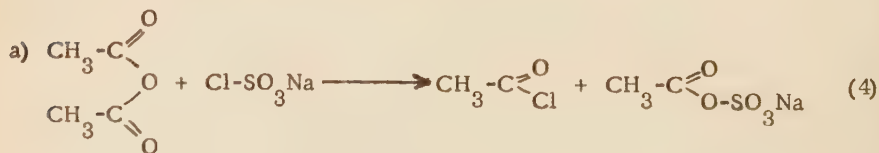
Die am Beispiel des Essigsäureanhydrides aufgefundene Reaktion wurde weiter ausgedehnt auf Propionsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid. In beiden Fällen entsteht neben Propionylschwefelsäure bzw. Butyrylschwefelsäure in sehr guten Ausbeuten reines Propionylchlorid bzw. Butyrylchlorid.

Die Übertragung dieser Reaktionen auf die Fluorschwefelsäure ermöglicht in gleich einfacher Weise die Gewinnung von Carbonsäurefluoriden, wie dies am Beispiel des Acetylfluorids, Propionylfluorids und Butyrylfluorids gezeigt werden konnte.

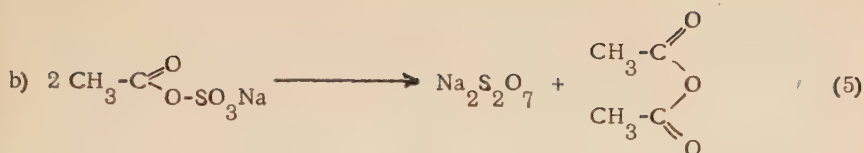
Versuche zur Darstellung von Na- bzw. NH_4 -Salzen der Acylschwefelsäuren durch Zusatz von Na- bzw. NH_4 -Acetat, gelöst in Eisessig, zu dem Gemisch von Säureanhydrid und Acylschwefelsäure, ergaben das überraschende Ergebnis, dass dabei primär wohl das Salz der Acylschwefelsäure gebildet wird, das aber, wie am Beispiel der Acetylchwefelsäure gezeigt wurde nach



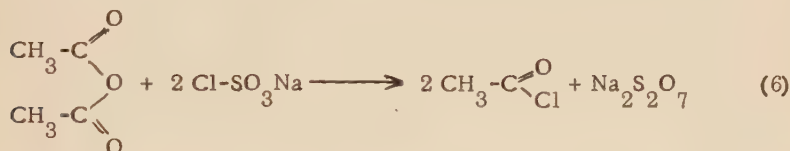
Abziehen des überschüssigen Anhydrids in Pyrosulfat und weiteren Essigsäureanhydrid zerfällt. Auf Grund dieser Beobachtung liess sich die Bildung von Säurehalogeniden noch weiter vereinfachen. Man braucht nur Na- Chlorsulfat mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur miteinander zur Reaktion zu bringen. Dabei entsteht zunächst nach



Acetylchlorid und das Na-Salz der Acetylchwefelsäure. Dieses Salz zerfällt nach

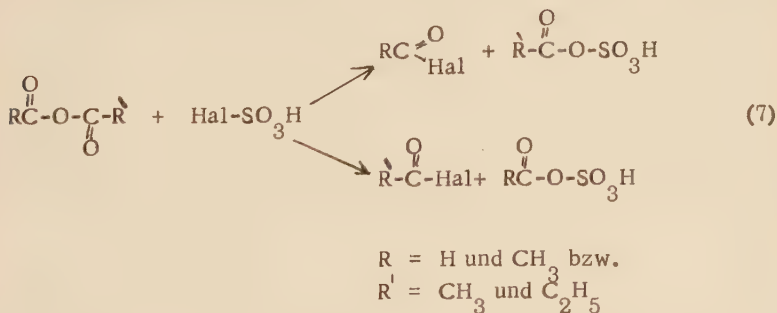


in Pyrosulfat und Anhydrid, das erneut mit Chlorsulfat in Reaktion treten kann. Es ergibt sich so die Summengleichung

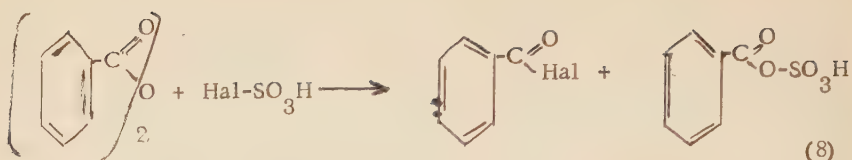


durch welche dieses neue und einfache Verfahren zur Herstellung von Chloriden organischer Carbonsäuren wiedergegeben wird.

Als nächstes wurden als gemischte aliphatische Monocarbonsäureanhydride Ameisen-Essigsäureanhydrid und Essig-Propionsäureanhydrid mit Halogenschwefelsäure zur Reaktion gebracht. Die Umsetzungen verliefen prinzipiell gleich den vorhergehenden. Es entstanden dabei im Falle des Ameisen-Essigsäureanhydrides etwa 2/3 Acetylchlorid und 1/3 unbeständiges Formylchlorid, während bei der Umsetzung mit Essig-Propionsäureanhydrid, Propionylchlorid und Acetylchlorid in etwa gleichen Anteilen gebildet wurden.

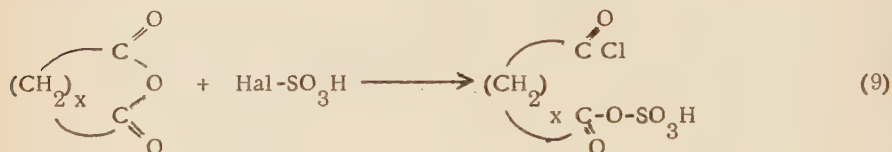


Aromatische Monocarbonsäureanhydride reagieren, wie das am Beispiel des Benzoesäureanhydrides untersucht wurde, prinzipiell analog den aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden mit Chlor- bzw. Fluorschwefelsäure. Es konnte in guten Ausbeuten Benzoylchlorid und Benzoylfluorid gewonnen werden.



Von den untersuchten cyclischen Dicarbonsäureanhydriden reagieren Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid nicht mit Chlorschwefelsäure, was durch den energetisch günstigen Fünfferring dieser Anhydride bedingt ist.

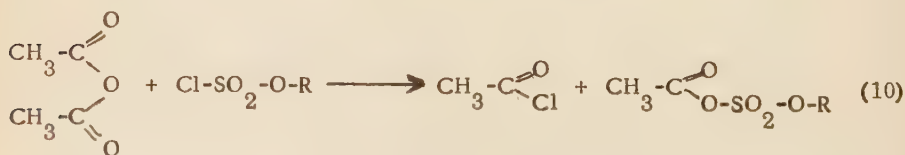
Adipinsäure-, Pimelinsäure- und Korksäureanhydrid können dagegen wieder mit Chlorschwefelsäure zur Reaktion gebracht werden. Dabei entstehen gemischte Anhydride aus 3 verschiedenen Säuren, nämlich H_2SO_4 , HCl und der entsprechenden Dicarbonsäure, die sehr stark sauer reagieren und von Wasser sofort hydrolysiert werden.



$$(x = 4 \text{ bis } 6)$$

Die Bildung solcher bis jetzt noch nicht bekannter Dreieranhydride ergibt sich daraus, dass bei der Aufspaltung der Anhydridgruppierung die entstehende Säurechlorid- und Acylschwefelsäurefunktion über die $-\text{CH}_2-$ -Kette verbunden bleiben.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass nicht nur die freie Chlorschwefelsäure, sondern auch ihre Salze, ihre Methyl- und Äthylester sowie der Trimethylsilylester mit Essigsäureanhydrid reagieren. In den letzteren Fällen entstehen primär die entsprechenden Ester der Acylschwefelsäure.



$$\text{R} = -\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; -\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$$

Trifluoressigsäureanhydrid reagiert nicht mit Chlorschwefelsäure, während Isobuttersäureanhydrid und Trimethylelessigsäureanhydrid wieder zu den entsprechenden Säurechloriden und den Acylschwefelsäuren überführt werden konnten. Diese primär entstehenden Acylschwefelsäuren, deren weitere Umlagerung zu α -Sulfo- bzw. α , α -Disulfocarbonsäuren nicht mehr möglich ist sind aber ebenfalls wie die normalen aliphatischen Acylschwefelsäuren unbeständig.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen haben die Existenz freier Acylschwefelsäuren bewiesen und daneben ein einfaches Verfahren zur präparativen Darstellung organischer Säurechloride und Säurefluoride erschlossen.

E. LITERATUR

- 1) MELSENS, J.: Liebigs Ann. Chem. u. Pharm. 52, 276 (1844)
- 2) BUKTON, G.B. u. HOFMANN, A.W. von,
Liebigs Ann. 100, 152 (1856) Chem. u. Pharm.
- 3) CARIUS, L. u. KÄMMERER, H.:
Liebigs Ann. Chem. 131, 165 (1864) neue Klasse
- 4) BAUMSTARK, F.: Liebigs Ann. 140, 81 (1866)
- 5) OPPENHEIM, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 735 (1870)
- 6) STILLICH, O.: Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1241 (1905)
- 7) KURBATOW, A.P.: Liebigs Ann. Chem. 173, 6 (1874)
- 8) HEMLIAN, W.: Liebigs Ann. Chem. 176, 2 (1875)
- 9) FRANCHIMONT, A.P.N.:
Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1941 (1879)
- 10) SKRAUP, Z.: Mon. f. Chemie 19, 458 (1898)
- 11) THIELE, J. u. WINTER, E.:
Liebigs Ann. Chem. 311, 341 (1900)
- 12) PESKI, van A.J.: Amst. Verl. 22, 996 (1914)
- 13) BAKER, H.J. u. DUBSKY, J.V.:
Chem. Zentralblatt 1920, I. 818 (1920)
- 14) ELLIOTT, G.A. u. Mitarbeiter:
J. Soc. chem. London (1926) 1226
- 15) KRAJCINOVIC, M.: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2118 (1926)
- 16) GOTTESMANN, E.: Chem. Zentralblatt 1833, II. 1682 (1933)
- 17) FRIESE, H.: Chem. Zentralblatt 1939, II. 861 (1938)
- 18) RUSSEL, J. u. CAMERON, A.E.:
J. Am. Soc., 60, 1345 (1938)
- 19) CRITTENDEN, E.D.: Chem. Zentralblatt 1942, I. 288 (1942)
- 20) MAYER, W.: Chem. abstr. 34, 5208 (1940)

- 21) SCHENK, R.T.E. u. DANISHEFSKY, I.:
J. org. Chem. 16, 1685 (1951)
- 22) BOER, J. de.:
R 71, 817 (1952)
- 23) EVENSTON, E.:
Chem. Soc. 54, 3427-31 (1954)
- 24) HOSEH, M.:
Chem. abstr. 49, 9373 (1955)
- 25) SCHIMMELSCHMIDT, K.:
Chem. abstr. 49, 4009 f (1955)
- 26) PICHL, K.E.:
Diplomarbeit Univ. München (1959)
- 27) NESSMEJANOV, A.N. u. KAHN, E.J.:
Chem. Zentralblatt 1936, I 4287 (1936)
- 28) SHRINER, R.L. u. FUSON, R.C.:
The Synt. Identf. of Org. Comp.
4. Auflage S. 200, New York
- 29) LAUER, K.:
J. pr. 2 143, 130 (1935)
- 30) ESCHENBACH, W.:
Frdl. 23, I 73, (1935) DRP 638441
- 31) TRAUBE, W. u. KRAHMER, A.:
Ber. dtsch. Chem. Ges. 52, 1297 (1919)
- 32) KITANO, H. u. KENICHI FUKUI:
Abstr. 50, 4841 g (1956)
- 33) MASHENTSEV, A.T.: J. Gen. Chem. UDSSR 15, 915-920 (1945)
- 34) REE, A.:
Liebigs Ann. 3, 735 (1870)
- 35) BAKER, H.J. u. VAN DER ZANDEN, J.M.:
R. 46, 437 (1927)
- 36) HILL, J.W.:
Am. Soc. 52 4110, 4110 (1930)
- 37) BEHREND, P.:
J. pr. Chem. (2) 15 28 (1877)
BUSHONG, F.W.:
Am. Chem. J. 30 212 (1903)
- 38) SCHMIDT, M. u. SCHMIDBAUR, H.:
Angew. Chem. 70 657 (1957)
- 39) SCHMIDT, M. u. TALSKEY, G.:
Doktorarbeit Universität München (1959)
- 40) BUTLEROW, A.:
An. d. Chem. 173 374 (1874)

- 41) CONN, J.B.; KISTIAKOWSKY, G.B.; ROBERTS, R.M. u. SMITH, G.A.:
J. Am. Chem. Soc. 64 1748 (1942)
- 42) BROWN, H.C.: J. Am. Chem. Soc. 60 1325 (1938)
- 43) WURZSCHMITT, B.: Chem. Zeit. 74 356 (1950)
- 44) MULLER, E.: Houben-Weyl Meth. d. org. Chem.
C 182 IV/II Seite 786
- 45) BLANC, H.G.: C.r. 144 1357 (1907)
- 46) VOERMANN, G.L.: R. 23 264 (1904)
- 47) ANSELL, M.F.: J. Chem. Soc. 1955 2706 (1955)
- 48) MULLER, G.O.: Prakt. d. quant. chem. Analyse 4. Aufl. S. Hirzel
Leipzig Seite 334 (1957)
- 49) MULLER, G.O.: -"- Seite 311
- 50) LUX, H.: Prakt. d. quant. anorg. Analyse Aufl. Seite 169
München (1949)
- 51) WILLIAMS, C.D. u. HINSHELWOOD, C.N.:
J. Chem. Soc. London 1948 1065 (1948)
- 52) OTT, E. u. LANGEWOHL, A.:
Ber. dtsch. chem. Ges. 70 2306 (1937)
- 53) POLYA, J.B. u. SPOTSWOOD, T.M.:
J. Am. Chem. Soc. 71 2938 (1949)
- 54) EGGERT, E. u. GRIMM, A.:
DRP 951810 (1937)
- 55) KALB, E. u. MITTAG, R.:
DBP 897554 (1952)
- 56) NORMAN, R. u. BLADES, E.:
DRP 655683 (1953)
- 57) MESLANS, G.: C.r. 144 1022 (1922)
- 58) BORODINE, A.: An. d. Chem. 126 60 (1861)

L E B E N S L A U F

- Geboren: Am 17. Mai 1927 zu Sandau, Kreis Marienbad
- Eltern: Vater: Gast- und Landwirt
Mutter: geborene Kindler
- Schulbildung: 1933 bis 1938 Volksschule in Sandau
1938 bis 1944 Oberrealschule in Eger, Reifevermerk.
- Wehrdienst: Sept. 1944 bis Nov. 1944 Arbeitsdienst anschliessend bis
Mai 1945 Wehrmacht.
- Gefangenschaft: 9. Mai 1945 bis 20. Dez. 1949 Russland, Arbeiten in
Stahlkonstruktionswerk und Sägewerk
- Abitur: Oberrealschule in Ingolstadt Okt. 1950
- Berufsausbildung: Nov. 1950 bis August 1952 Laborantenschule bei Wacker-
Chemie Werk Burghausen, Laborantenprüfung anschliessend
bis Nov. 1953 techn. Angestellter bei Wacker-Chemie.
- Hochschule: Ab Nov. 1953 an der Universität München immatrikuliert,
April 1956 Vordiplom, April 1958 Diplomchemiker-Haupt-
examen. Von Mai 1958 bis Mai 1960 Diplom- und Doktorar-
beit. Patentanmeldung über Säurehalogenidherstellung 1959.
- Wissenschaftliche Priv.Do. Dr. M. Schmidt am Institut für Anorganische
Anleitung durch: Chemie Universität München.
- Familienstand: Verheiratet seit Dez. 1954 mit Inge Kratel.

4

5

5

5



